

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 12 月 23 日 (23.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/111734 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/075, 7/039
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008282
- (22) 国際出願日: 2004 年 6 月 8 日 (08.06.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- | | | |
|---------------|------------------------------|----|
| 特願2003-166391 | 2003 年 6 月 11 日 (11.06.2003) | JP |
| 特願2003-168130 | 2003 年 6 月 12 日 (12.06.2003) | JP |
| 特願2004-112511 | 2004 年 4 月 6 日 (06.04.2004) | JP |
| 特願2004-112512 | 2004 年 4 月 6 日 (06.04.2004) | JP |

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田村 弘毅 (TAMURA, Koki) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 川名 大助 (KAWANA, Daisuke) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸

子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 山田 知孝 (YAMADA, Tomotaka) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 細野 隆之 (HOSONO, Takayuki) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 平山 拓 (HIRAYAMA, Taku) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 佐藤 和史 (SATO, Kazufumi) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 新堀 博 (SHIMBORI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 安藤 友之 (ANDO, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

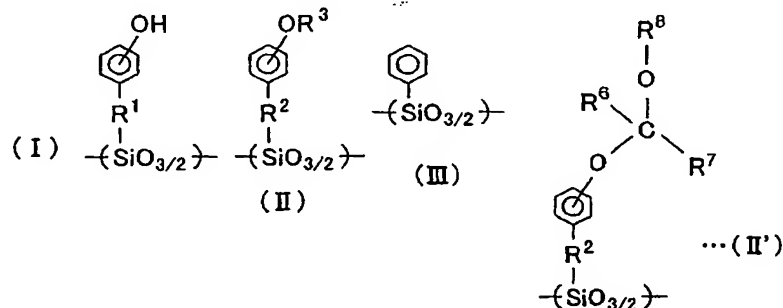
(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI, Sumio et al.); 〒104-8453 東京都中央区 八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE RESIST COMPOSITION, RESIST LAMINATES AND PROCESS FOR THE FORMATION OF RESIST PATTERNS

(54) 発明の名称: ポジ型レジスト組成物、レジスト積層体、およびレジストパターン形成方法



(57) Abstract: A positive resist composition comprising a resin component (A) which is increased in the alkali solubility by the action of an acid and an acid generator component (B) which generates an acid on exposure to light, wherein the component (A) is a silsesquioxane resin (A1) comprising constituent units (a1) represented by the general formula (I), constituent units (a2) represented by the general formula (II), and constituent units (a3) represented by the general formula (III) or a silsesquioxane resin (A2) comprising constituent units (a1) represented by the general formula (I) and constituent units (a2') represented by the general formula (II'). In the general formulae, R^1 is straight-chain or branched alkylene of 1 to 5 carbon atoms; R^2 is straight-chain or branched alkylene of 1 to 5 carbon atoms; R^3 is an acid-dissociable dissolution-inhibiting group; R^6 is alkyl of 1 to 5 carbon atoms; R^7 is alkyl of 1 to 5 carbon atoms or hydrogen; and R^8 is an alicyclic hydrocarbon group having 5 to 15 carbon atoms.

[続葉有]



SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

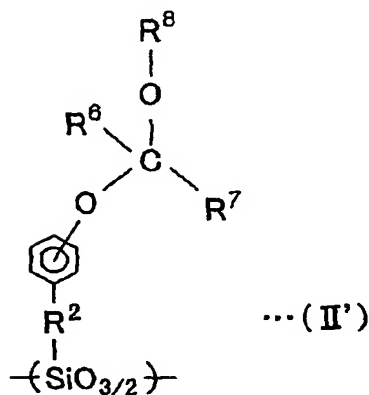
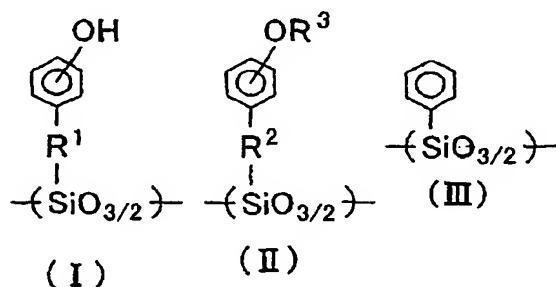
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含み、前記(A)成分が、(a1)下記一般式(I)で表される構成単位、(a2)下記一般式(II)で表される構成単位、および(a3)下記一般式(III)で表される構成単位を有するシルセスキオキサン樹脂(A1)、又は(a1)下記一般式(I)で表される構成単位、および(a2')下記一般式(II')で表される構成単位を有するシルセスキオキサン樹脂(A2)を含有してなるポジ型レジスト組成物。下記一般式において、R¹は炭素数1～5の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、R²は炭素数1～5の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、R³は酸解離性溶解抑制基を表し、R⁶は炭素数1～5のアルキル基を表し、R⁷は炭素数1～5のアルキル基または水素原子を表し、R⁸は炭素数5～15の脂環式炭化水素基を表す。



明細書

ポジ型レジスト組成物、レジスト積層体、およびレジストパターン形成方法

5 技術分野

本発明は、シルセスキオキサン樹脂を有するポジ型レジスト組成物、前記ポジ型レジストを2層レジストプロセスの上層に有するレジスト積層体、および前記レジスト積層体を用いたレジストパターン形成方法に関する。

本願は、2003年6月11日に出願された特願2003-166391号、
10 2003年6月12日に出願された特願2003-168130号、2004年
4月6日に出願された特願2004-112511号、及び2004年4月6日
に出願された特願2004-112512号に対し優先権を主張し、それらの内
容をここに援用する。

15 背景技術

半導体素子や液晶表示素子の製造においては、基板上に回路パターン（レジストパターン）を形成するリソグラフィー工程と、前記レジストパターンをマスク材として、基板上に形成されている絶縁膜、導電膜を部分的にエッチング除去するエッチング工程が行われている。

20 近年、リソグラフィー技術の進歩により、レジストパターンの微細化が急速に進んでいる。最も微細なプロセスでは、単層レジストプロセスで約100nm以下のラインアンドスペース、さらには70nm以下のアイソレートパターンを形成可能な解像度が求められるようになっている。

しかしながら、このような単層レジストプロセスでは、高解像性や良好なパターン形状を得ることが容易ではなく、ましてや高アスペクト比でこのような高解
25 像性や良好なパターン形状を得るのはいっそう難しくなっている。

他方、高解像度で高アスペクト比のレジストパターンを形成可能な方法の1つとして、化学増幅型レジストを用いた二層レジスト法が提案されている（例えば、特許文献1、2、3及び4参照）。この方法では、まず、基板上に、下部有機層と

して有機膜を形成したのち、その上に、化学増幅型レジストを用いて上部レジスト層を形成する。次いで、該上部レジスト層に、ホトリソグラフィー技術によりレジストパターンを形成した後、これをマスクとしてエッチングを行い、下部有機層にそのレジストパターンを転写することにより、高アスペクト比のレジストパターンを形成する。

また、例えば下記特許文献2乃至4では、二層レジスト法における上部レジスト層に好適な材料として、酸解離性溶解抑制基を導入した構成単位を有するシルセスキオキサン樹脂を用いた化学増幅型レジストが提案されている。

しかしながら、従来のシリコーン樹脂を用いた化学増幅型レジストにあつては、焦点深度や露光余裕度といったリソグラフィー特性において十分とは言えなくなっている。

(特許文献1) 特開平6-202338号公報

(特許文献2) 特開平8-29987号公報

(特許文献3) 特開平8-160620号公報

(特許文献4) 特開平9-87391号公報

また、上記特許文献に記載されているtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基等の酸解離性溶解抑制基は、いずれも強い酸の存在下でも完全には脱離されにくい性質のものである。

その結果、ポリマー中に酸解離性溶解抑制基が脱離されずに残ってしまい現像欠陥となったり、レジストパターンのラインエッジラフネス、断面形状といった形状特性や、露光余裕度、焦点深度等のリソグラフィー特性が不十分であった。

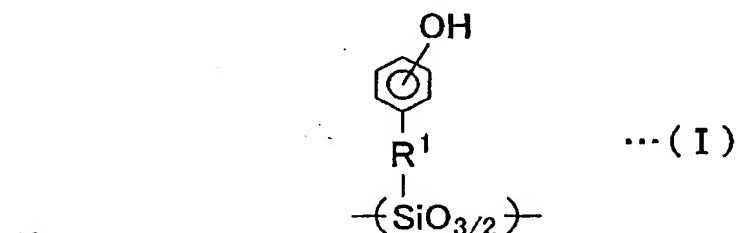
発明の開示

本発明の課題は、このような問題点を解決し、レジストパターンの形状特性およびリソグラフィー特性に優れたポジ型レジスト組成物、該レジスト組成物を用いたレジスト積層体、および該レジスト積層体を用いたレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

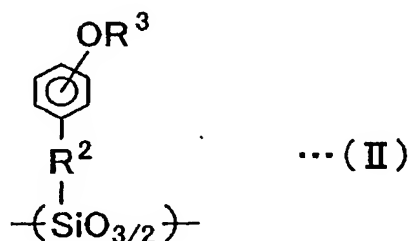
本発明者らは、鋭意検討を行った結果、特定の構成単位を有するシルセスキオ

キサン樹脂をベース樹脂として含有するポジ型レジスト組成物、前記ポジ型レジスト組成物を用いたレジスト積層体、前記レジスト積層体を用いたレジストパターン形成方法が、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成させた。

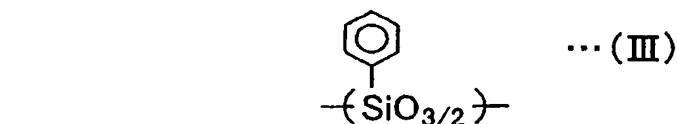
- すなわち、前記課題を解決する本発明の第1の発明は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含むポジ型レジスト組成物であって、前記(A)成分が、(a1)下記一般式(I)で表される構成単位、(a2)下記一般式(II)で表される構成単位、および(a3)下記一般式(III)で表される構成単位を有するシルセスキオキサン樹脂(A1)を含有してなることを特徴とするポジ型レジスト組成物である。



(式中、 R^1 は炭素数1～5の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。)

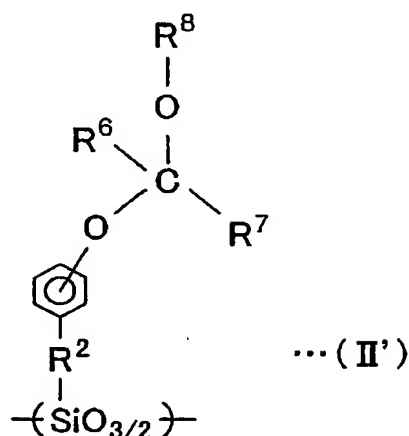


(式中、 R^2 は炭素数1～5の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、 R^3 は酸解離性溶解抑制基を表す。)



本発明の第2の態様(aspect)は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含むポジ型レジスト組成物であって、前記(A)成分が、(a1)上記一般式(I)で表される構成単位、および(a2')下記一般式(II')で表される構成単位を有する

シルセスキオキサン樹脂 (A 2) を含有してなることを特徴とするポジ型レジスト組成物である。



(式中、 R^2 は炭素数1～5の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、 R^6 は炭素数1～5のアルキル基を表し、 R^7 は炭素数1～5のアルキル基または水素原子を表し、 R^8 は炭素数5～15の脂環式炭化水素基を表す。)

本発明のポジ型レジスト組成物は、前記 (A 2) 成分が、さらに (a 3) 上記一般式 (I I I) で表される構成単位を有することが好ましい。

本発明の第3の態様 (aspect) は、支持体上に下部有機層と上部レジスト層とが積層されているレジスト積層体であって、前記下部有機層が、アルカリ現像液に対して不溶性であり、且つドライエッチング可能なものであり、前記上部レジスト層が、本発明のポジ型レジスト組成物からなるものであることを特徴とするレジスト積層体である。

本発明の第4の態様 (aspect) は、本発明のレジスト積層体を形成する積層体形成工程と、前記レジスト積層体に対して選択的露光を行い、露光後加熱 (PEB) を施し、アルカリ現像して前記上部レジスト層にレジストパターン (I) を形成する第1のパターン形成工程と、前記レジストパターン (I) をマスクとしてドライエッチングを行い、前記下部有機層にレジストパターン (I I) を形成する第2のパターン形成工程と、前記レジストパターン (I) と (I I) をマスクとしてエッチングを行い、前記支持体に微細パターンを形成するエッチング工程を有することを特徴とするレジストパターン形成方法である。

なお、本明細書において、「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位を

意味する。

発明の効果

- 本発明によれば、焦点深度や露光余裕度といったリソグラフィー特性やレジストパターン
- の形状特性に優れたポジ型レジスト組成物、前記レジスト組成物を用いたレジスト積層体、および前記レジスト積層体を用いたレジストパターン形成方法が実現できる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施形態を説明する。

10 [レジスト組成物]

< (A) 成分 >

- 本発明のポジ型レジスト組成物の樹脂成分 (A) の第 1 の態様 (aspect) は、
- (a 1) 前記一般式 (I) で表される構成単位、(a 2) 前記一般式 (I I) で表される構成単位、および (a 3) 前記一般式 (I I I) で表される構成単位を有するシルセスキオキサン樹脂 (A 1) を含有する。

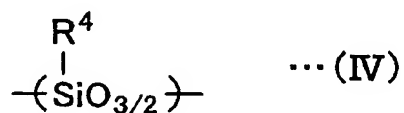
構成単位 (a 1) において、 R^1 としては樹脂合成上の点から、炭素数 1 ~ 5 の低級アルキレン基が好ましく、中でもメチレン基がより好ましい。水酸基の位置は o 位、m 位、又は p 位のいずれでもよいが、p 位が工業的には好ましい。

- 構成単位 (a 2) において、 R^2 としては同様に樹脂合成上の点から、炭素数 1 ~ 5 の低級アルキレン基が好ましく、中でもメチレン基がより好ましい。

- 構成単位 (a 2) における R^3 は、酸解離性溶解抑制基である。本発明において、「酸解離性溶解抑制基」とは、ホトレジスト組成物を用いたレジストパターン形成のプロセスにおいて、露光前はシルセスキオキサン樹脂全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、露光後は後述の酸発生剤成分 (B) から発生した酸の作用により解離し、このシルセスキオキサン樹脂全体をアルカリ可溶性へ変化させる基である。従って、このシルセスキオキサン樹脂を含むレジスト組成物を基板上に塗布し、マスクパターンを介して露光すると、露光部のアルカリ可溶性が増大し、アルカリ現像して、レジストパターンを形成することができる。

- R^3 は、フェノール性OH基の水素原子と置換可能な酸解離性溶解抑制基であればよく、使用する光源に応じて、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。具体例としては、tert-ブトキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基等の第三級アルキルオキシカルボニル基；tert-ブチル基、tert-アミル基等の第三級アルキル基；tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-ブトキシカルボニルエチル基等の第三級アルコキシカルボニルアルキル基；1-エトキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-メトキシ-1-メチルエチル基、1-メトキシプロピル基、1-n-ブトキシエチル基等の低級アルコキシアルキル基；テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等の環状エーテル基などが挙げられる。特に低級アルコキシアルキル基は脱離エネルギーが低く容易に溶解コントラストが得られる為、リソグラフィー特性が向上可能な点で好ましい。低級アルコキシアルキル基におけるアルコキシ基の炭素数は1～3、アルキル基の炭素数は1～6が好ましく、中でも1-エトキシエチル基が好ましい。 $(-OR^3)$ の位置はo位、m位、又はp位のいずれでもよいが、p位が工業的には好ましい。

(A1)成分は、前記構成単位(a1)～(a3)以外に、本発明の効果を損なわない構成単位(a4)を含有していてもよい。このような構成単位(a4)の具体例としては、下記一般式(IV)で表される構成単位が挙げられる。



- (式中、 R^4 は炭素数1～15の直鎖状、分岐状、または環状のアルキル基を示す。)

- 各構成単位の樹脂中の割合は、(A1)成分の全構成単位の合計に対して、構成単位(a1)と構成単位(a2)の合計の含有割合が50モル%以上であり、残部すなわち50モル%以下が構成単位(a3)、または構成単位(a3)と(a4)の合計であることが好ましい。そして、構成単位(a1)と(a2)の合計に対して、(a2)の含有割合が8モル%以上であることが好ましい。

構成単位(a1)と(a2)の合計が50モル%より少ないとアルカリ現像工

程における溶解性が不足するおそれがある。一方、(a 3) は耐熱性の向上に寄与する構成単位であり、(A 1) 成分における構成単位 (a 3) の含有割合が 10% 未満となると、十分な耐熱性向上効果が得られない。

したがって、(a 1) と (a 2) の合計は、好ましくは 50～90 モル%、より好ましくは 60～80 モル%であり、構成単位 (a 3)、または構成単位 (a 3) と (a 4) の合計は 10～50 モル%、好ましくは 20～40 モル%である。

構成単位 (a 1) と (a 2) の合計に対して、(a 2) の含有割合が少ないほど、酸解離性溶解抑制基 (R^3) を導入したことによる溶解抑制効果が低減するので、(A 1) 成分の露光前後のアルカリ溶解性の変化差が小さくなる。一方、(a 2) の含有割合が多すぎると、露光および PEB 工程を経た後に、酸解離性溶解抑制基の一部が完全に解離されずに残るおそれがある。完全に解離されずに残った酸解離性溶解抑制基は、リンスで除去されずにディフェクトの原因となることが多い。また、構成単位 (a 2) が多いと (A) 成分の耐熱性が低下する傾向がある。

したがって、(a 1) と (a 2) の合計に対する (a 2) の含有割合は、好ましくは 8～25 モル%、より好ましくは 10～20 モル%程度である。

得ようとするレジストパターンの形状が、ラインアンドスペースパターンである場合、(A 1) 成分における構成単位 (a 3) の含有割合は、多いほどラインエッジラフネスが向上する。この場合、前記構成単位 (a 3) の含有割合は 25～50 モル%が好ましく、より好ましくは 30～40 モル%である。

また、得ようとするレジストパターンの形状が、ホールパターンである場合、(A 1) 成分における構成単位 (a 3) の含有割合が多いとホールパターンのエッジラフネスは向上するが、解像性が低下する傾向があるので、前記構成単位 (a 3) の含有割合は 25～35 モル%が好ましく、より好ましくは 25～30 モル%である。

(A 1) 成分に、前記その他の構成単位 (a 4) を含有させる場合、その含有割合は 25 モル%以下とすることが好ましく、より好ましくは 15 モル%以下である。

本発明のポジ型レジスト組成物における樹脂成分 (A) の第 2 の態様 (aspect) は、(a 1) 前記一般式 (I) で表される構成単位、および (a 2') 前記一般式

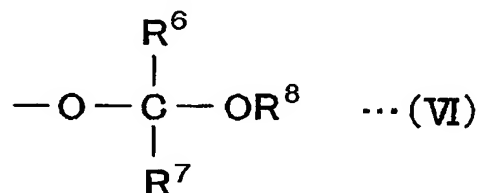
(I I') で表される構成単位を有するシルセスキオキサン樹脂 (A 2) を含有する。

構成単位 (a 1) において、 R^1 としては樹脂合成上の点から、 R^1 は炭素数 1 ~ 5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、さらには炭素数 1 ~ 3 の直鎖状または分岐状のアルキレン基がより好ましい。なかでもメチレン基が一層好ましい。水酸基の位置は o 位、m 位、又は p 位のいずれでも良いが、p 位が工業的には好ましい。

構成単位 (a 2') において、 R^2 としては同様に樹脂合成上の点から、 R^2 は炭素数 1 ~ 5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、さらには炭素数 1 ~ 3 の直鎖状または分岐状のアルキレン基がより好ましい。

構成単位 (a 2') における、下記一般式 (V I) で示される官能基は酸解離性溶解抑制基として作用する。

前記「酸解離性溶解抑制基」上に述べたのと同じ意味である。



15

ここに、 R^6 は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、好ましくはメチル基又はエチル基である。 R^7 は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または水素原子であり、好ましくは水素原子である。 R^8 は炭素数 5 ~ 15 の脂環式炭化水素基であり、好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数 5 ~ 7 のシクロアルキル基であり、工業的にはシクロヘキシル基が安価で最も好ましい。一般式 (V I) で表される酸解離性溶解抑制基の位置は o 位、m 位、又は p 位のいずれでも良いが、p 位が工業的には好ましい。

(A 2) 成分に前記一般式 (I I I) で表される構成単位 (a 3) を含有させてもよい。

また (A 2) 成分は、前記構成単位 (a 1)、(a 2') 及び (a 3) 以外に、本発明の効果を損なわない構成単位 (a 4) を含有していてもよい。このような構

25

成単位 (a 4) の具体例としては、上記一般式 (I V) で表される構成単位が挙げられる。

各構成単位の樹脂中の割合は、(A 2) 成分の全構成単位の合計に対して、構成単位 (a 1) と構成単位 (a 2') の合計の含有割合が 50 モル%以上であることが好ましく、100 モル%でもよい。(a 1) と (a 2') の合計は、好ましくは 50~90 モル%、より好ましくは 60~80 モル%である。

そして、残部すなわち 50 モル%以下が構成単位 (a 3)、または構成単位 (a 3) と (a 4) の合計であることが好ましい。

構成単位 (a 1) と (a 2') の合計が 50 モル%より少ないとアルカリ現像工程における溶解性が不足するおそれがある。

構成単位 (a 1) と (a 2') の合計に対して、(a 2') の含有割合が 5~50 モル%であることが好ましく、より好ましくは 5~15 モル%の範囲である。

構成単位 (a 1) と (a 2') の合計に対して、(a 2') の含有割合が少ないほど、酸解離性溶解抑制基による溶解抑制効果が低減するので、シルセスキオキサン樹脂 (A 2) の露光前後のアルカリ溶解性の変化差が小さくなる。一方、(a 2') の含有割合が多すぎると、露光および PEB 工程を経た後に、酸解離性溶解抑制基の一部が完全に解離されずに残るおそれがある。完全に解離されずに残った酸解離性溶解抑制基は、リンスで除去されずにディフェクトの原因となることが多い。特にホールパターンの場合はディフェクトを生じ易い。また、構成単位 (a 2') が多いと (A) 成分の耐熱性が低下する傾向がある。

したがって、(a 1) と (a 2') の合計に対する (a 2') の含有割合は、好ましくは 5~50 モル%、より好ましくは 5~15 モル%程度である。

前記構成単位 (a 3) は必須ではないが、(A 2) 成分に、構成単位 (a 3) を含有させるとレジストパターンの耐熱性が向上する。また得ようとするレジストパターンの形状がラインアンドスペースパターンである場合、(A 2) 成分に構成単位 (a 3) を含有させることによりラインエッジラフネスが効果的に改善される。この場合、(A 2) 成分における構成単位 (a 3) の含有割合は 20~50 モル%が好ましく、より好ましくは 30~40 モル%である。

(A 2) 成分に、前記その他の構成単位 (a 4) を含有させる場合、その含有

割合は20モル%以下とすることが好ましく、より好ましくは15モル%以下である。

(A1)成分又は(A2)成分として用いられるシルセスキオキサン樹脂の質量平均分子量(Mw)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPC
5 と略記することもある)によるポリスチレン換算、以下同様。)は、特に限定されるものではないが、好ましくは2000~15000、さらに好ましくは5000~10000である。この範囲よりも大きいと有機溶剤への溶解性が悪くなり、小さいとレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

また、Mw/数平均分子量(Mn)は、特に限定されないが、好ましくは1.
10 0~6.0、さらに好ましくは1.0~2.0である。この範囲よりも大きいと解像度、パターン形状が劣化するおそれがある。

本発明におけるシルセスキオキサン樹脂(A1)又は(A2)は、例えば後述の合成例に示すように特許2567984号に記載の方法を利用して、構成単位(a1)と構成単位(a3)からなるポリマー、または構成単位(a1)と構成
15 単位(a3)と構成単位(a4)からなるポリマーを得、次いで周知の手法で、構成単位(a1)の一部の側鎖のフェノール性水酸基の水素原子を酸解離性溶解抑制基と置換することにより製造することができる。なお、構成単位(a4)は、アルキルトリアルコキシシランやアルキルトリクロロシランを、そのモノマーとして用いることができる。

20 シルセスキオキサン樹脂(A1)において、酸解離性溶解抑制基を導入する工程は、上記ポリマーを有機溶剤に溶解し、これに塩基又は酸性触媒、および導入しようとする酸解離性溶解抑制基に対応する化合物を添加し、20~70℃程度の温度で1~10時間程度反応を行った後、反応液に酸又は塩基を添加して反応を中和した後に、水中に攪拌投入してポリマーを析出させることで、構成単位(a
25 1)と構成単位(a2)と構成単位(a3)からなるポリマー、または構成単位(a1)と構成単位(a2)と構成単位(a3)と構成単位(a4)からなるポリマーが得られる。なお、塩基又は酸性触媒は酸解離性溶解抑制基に対応する化合物によって使い分けられよい。

構成単位(a1)と構成単位(a2)の含有割合は、導入しようとする酸解離

性溶解抑制基に対応する化合物の添加量によって制御することができる。

本発明におけるシルセスキオキサン樹脂 (A 2) が、構成単位 (a 1) と構成単位 (a 2') とからなる場合、その製造方法は、まず周知の重合法により構成単位 (a 1) からなるポリマーを得、次いで周知の手法で、構成単位 (a 1) の一部の側鎖のフェノール性水酸基に酸解離性溶解抑制基を導入することにより製造することができる。

また構成単位 (a 1) と構成単位 (a 2') と構成単位 (a 3) とからなるシルセスキオキサン樹脂は、例えば後述の合成例に示すように特許 2 5 6 7 9 8 4 号に記載の方法を利用して、構成単位 (a 1) と構成単位 (a 3) からなるポリマーを得、次いで周知の手法で、構成単位 (a 1) の一部の側鎖のフェノール性水酸基に酸解離性溶解抑制基を導入することにより製造することができる。

また構成単位 (a 1) と構成単位 (a 2') と構成単位 (a 3) と構成単位 (a 4) からなるシルセスキオキサン樹脂は、例えば構成単位 (a 1) と構成単位 (a 3) と構成単位 (a 4) からなるポリマーを得、次いで周知の手法で、構成単位 (a 1) の一部の側鎖のフェノール性水酸基に酸解離性溶解抑制基を導入することにより製造することができる。

なお、構成単位 (a 4) はアルキルトリアルコキシシランやアルキルトリクロロシランをそのモノマーとして用いることができる。

酸解離性溶解抑制基を導入する工程は、構成単位 (a 1) からなるポリマー、構成単位 (a 1) と構成単位 (a 3) からなるポリマー、又は構成単位 (a 1) と構成単位 (a 3) と構成単位 (a 4) からなるポリマーを有機溶剤に溶解し、これに塩基又は酸性触媒、および導入しようとする酸解離性溶解抑制基に対応する化合物を添加し、20～70℃程度の温度で1～10時間程度反応を行った後、反応液に酸又は塩基を添加して反応を中和した後に、水中に攪拌投入してポリマーを析出させることで、上記各構成単位を有する重合体に構成単位 (a 2') が加わったポリマーが得られる。なお、塩基又は酸性触媒は酸解離性溶解抑制基に対応する化合物によって使い分ければよい。

構成単位 (a 2') の含有割合は、導入しようとする酸解離性溶解抑制基に対応する化合物の添加量によって制御することができる。

< (B) 成分 >

(B) 成分としては、従来化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

- このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタン類、ジアゾメタンニトロベンジルスルホネート類などのジアゾメタン系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。
- 10 オニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ（4-メチルフェニル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、（4-メチルフェニル）ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、（4-メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル（4-ヒドロキシナフチル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。これらのなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。
- 25

オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 α -（メチルスルホニルオキシイミノ）-フェニルアセトニトリル、 α -（メチルスルホニルオキシイミ

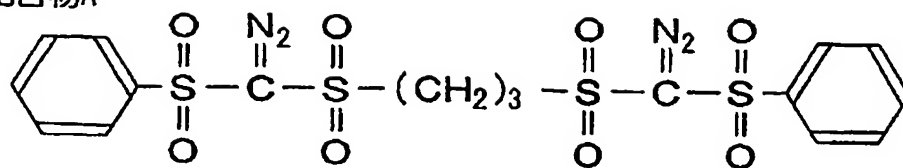
ノ) -p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホ
ニルオキシイミノ) -フェニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスル
ホニルオキシイミノ) -p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α - (エチルス
ルホニルオキシイミノ) -p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α - (プロピ
5 ルスルホニルオキシイミノ) -p-メチルフェニルアセトニトリル、 α - (メチ
ルスルホニルオキシイミノ) -p-ブロモフェニルアセトニトリル、ビス-O-
(n-ブチルスルホニル) - α -ジメチルグリオキシムなどが挙げられる。これ
らの中で、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) -p-メトキシフェニルアセ
トニトリル、ビス-O- (n-ブチルスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム
10 が好ましい。

ジアゾメタン系酸発生剤の具体例は、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾ
メタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスル
ホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (t
e r t-ブチルスルホニル) ジアゾメタンなどの炭素数1~4の直鎖状または分
岐状アルキル基を有するビスアルキルスルホニルジアゾメタン、ビス (シクロペ
ンチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメ
タンなどの炭素数5~6の環状アルキル基を有するビスアルキルスルホニルジア
ゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 4-ジメ
チルフェニルスルホニル) ジアゾメタンなどのアリール基を有するビスアリー
20 ルスルホニルジアゾメタン等のジアゾメタンを挙げることができる。

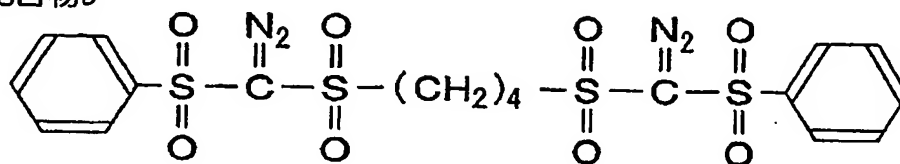
また、ポリ (ビススルホニル) ジアゾメタン類としては、例えば、以下に示す
構造をもつ1, 3-ビス (フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル) プロパ
ン (化合物A、分解点135℃)、1, 4-ビス (フェニルスルホニルジアゾメチ
ルスルホニル) ブタン (化合物B、分解点147℃)、1, 6-ビス (フェニルス
ルホニルジアゾメチルスルホニル) ヘキサン (化合物C、融点132℃、分解点
145℃)、1, 10-ビス (フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル) デガ
ン (化合物D、分解点147℃)、1, 2-ビス (シクロヘキシルスルホニルジア
ゾメチルスルホニル) エタン (化合物E、分解点149℃)、1, 3-ビス (シク
25 ロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル) プロパン (化合物F、分解点1

53℃)、1,6-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(化合物G、融点109℃、分解点122℃)、1,10-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン(化合物H、分解点116℃)などを挙げることができる。

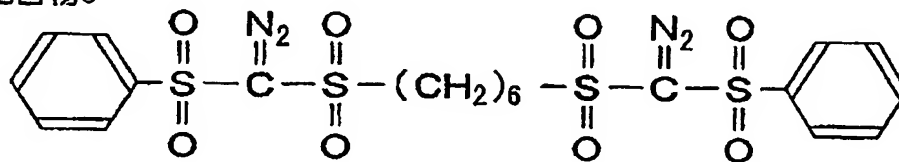
化合物A



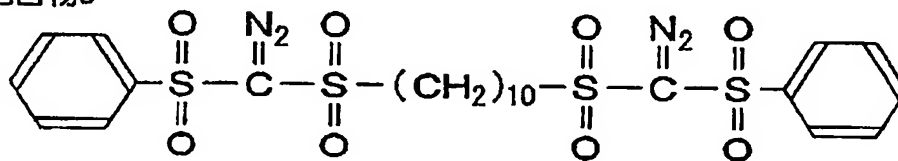
化合物B



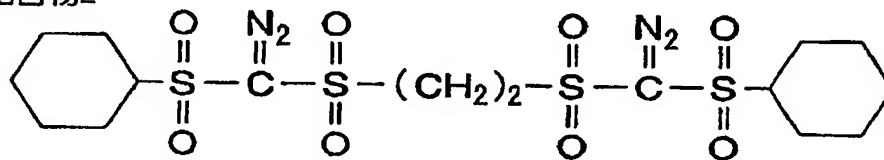
化合物C



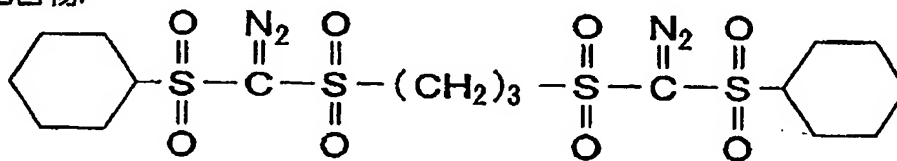
化合物D



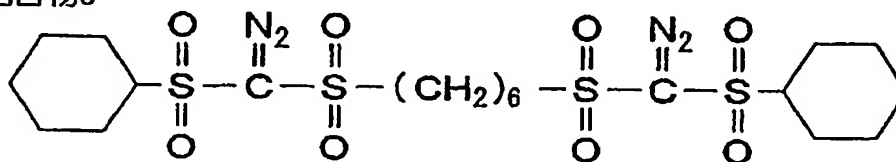
化合物E



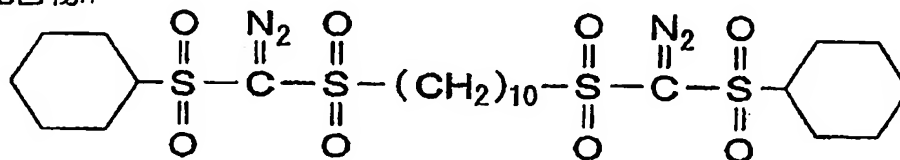
化合物F



化合物G



化合物H



オニウム塩は焦点深度幅や露光マージンに優れ、好ましい。また、ジアゾメタンはレジストホールパターンのサキュラリティ (circularity) を向上できたり、断面パターンの定在波を抑制でき好ましい。

また、本発明においては、(B) 成分が、炭素数が3または4のパーフルオロアルキルスルホネートをアニオンとするオニウム塩系酸発生剤 (以下、C3～4オニウム塩と略記することがある) を含有すると、マスキリニアリティがよくなり、様々なサイズのあるパターンを、マスクに忠実に再現できるので好ましい。また、近接効果、DOF、露光マージン等にも優れたものとなる。パーフルオロアルキルスルホネートのアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよいが、直鎖状が好ましい。

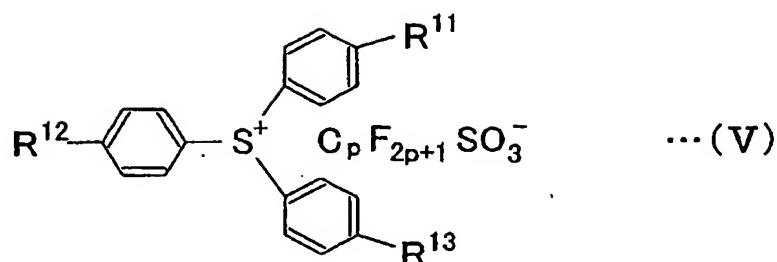
(B) 成分としてC3～4オニウム塩を配合する場合、(B) 成分中のC3～4オニウム塩の配合量は、50～100質量%が好ましい。

また、(B) 成分としてC3～4オニウム塩を配合する場合、さらに、炭素数が1のパーフルオロアルキルスルホネートをアニオンとするオニウム塩系酸発生剤 (以下、C1オニウム塩と略記することがある) を併用することが好ましい。

オニウム塩のなかでも、トリフェニルスルホニウム塩 (ここに、フェニル基は置換基を有してもよい) は、分解しにくく有機ガスを発生しにくいので、好ましく用いられる。トリフェニルスルホニウム塩の配合量は、(B) 成分の合計に対し、好ましくは30～100モル%、より好ましくは50～100モル%とすることが好ましい。特に、オニウム塩とジアゾメタンを混合すると上記焦点深度幅や露光マージンを損なうことなく、レジストホールパターンのサキュラリティ (circularity) を向上できたり、断面パターンの定在波を抑制でき好ましい。この混合物の場合は、混合物におけるオニウム塩含有量が20～90モル%、より好ましくは30～70モル%である。

なお、オニウム塩のなかで、ヨードニウム塩は、ヨウ素を含む有機ガスの原因となることもある。

また、トリフェニルスルホニウム塩のうち、特に、下記一般式 (V) で表される、パーフルオロアルキルスルホン酸イオンをアニオンとするトリフェニルスルホニウム塩は、高感度化できるので、好ましく用いられる。



[式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8、好ましくは1～4の低級アルキル基、又は塩素、フッ素、臭素等のハロゲン原子であり； p は1～12、好ましくは1～8、より好ましくは1～4の整数である]

- 5 (B) 成分は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

その配合量は、(A) 成分100質量部に対し、0.5～30質量部、好ましくは1～10質量部とされる。0.5質量部未満ではパターン形成が十分に行われないし、30質量部を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

10 < (C) 成分 >

本発明のポジ型レジスト組成物には、前記 (A) 成分および (B) 成分に加えて、溶解抑制剤 (C) を含有させることが好ましい。

- 15 (C) 成分としては、フェノール性水酸基またはカルボキシル基の水素原子の少なくとも1つが酸解離性溶解抑制基で置換された化合物で、すでに3成分系化学増幅型ポジ型レジスト組成物において用いられている公知の溶解抑制剤を使用することができる。溶解抑制剤としては質量平均分子量が1000以下のものが好ましく用いられる。

- 20 溶解抑制剤を構成し得るフェノール性水酸基を有する化合物としては、フェノール性水酸基を3～5個有するポリフェノール化合物、例えば核置換基としてヒドロキシル基を有するトリフェニルメタン系化合物、ビス(フェニルメチル)ジフェニルメタン系化合物、1,1-ジフェニル-2-ビフェニルエタン系化合物がある。また、フェノール、 m -クレゾール、2,5-キシレノールから選ばれる少なくとも1種のフェノール類をホルマリン縮合して得られる2～6核体も用いることができる。

また、カルボキシル基が酸解離性溶解抑制基で保護されたカルボキシル化合物としては、例えば、ビフェニルカルボン酸、ナフタレン（ジ）カルボン酸、ベンゾイル安息香酸、アントラセンカルボン酸などが挙げられる。

- 溶解抑制剤における溶解抑制基としては、tert-ブトキシカルボニル基、
- 5 tert-アミルオキシカルボニル基等の第三級アルキルオキシカルボニル基；tert-ブチル基、tert-アミル基等の第三級アルキル基；tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-ブトキシカルボニルエチル基等の第三級アルコキシカルボニルアルキル基；1-エトキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-メトキシ-1-メチルエチル基、1-メトキシプロピル基、1-
- 10 n-ブトキシエチル基等の低級アルコキシアルキル基；テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等の環状エーテル基などが挙げられる。特に第三級アルコキシカルボニルアルキル基はその第三級アルコキシが脱離した後、カルボン酸が発生し、コントラストに優れるため好ましい。

- ポジ型レジスト組成物に（C）溶解抑制剤を含有させる場合、その含有量は（A）
- 15 成分に対して1～40質量%の範囲内が好ましく、10～30質量%がより好ましい。溶解抑制剤の使用量が上記範囲より少ないと添加効果が十分に得られず、多すぎるとパターン形状が劣化したり、リソグラフィ特性が悪化するので好ましくない。

<有機溶剤>

- 20 また、本発明のポジ型レジスト組成物は、前記（A）成分と前記（B）成分と、好ましくは前記（C）成分と、後述する任意の成分を、好ましくは有機溶剤に溶解させて製造される。

- 有機溶剤としては、各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。
- 25

例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジブ

ロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、
5 酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

本発明においては、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)と、
10 PGMEよりも高沸点の溶剤との混合溶剤が好ましく用いられる。これにより、ラインエッジラフネス、ラインワイズラフネス(ラインの左右の幅の不均一性)等のレジストパターン形状が向上する。また、コンタクトホールでの焦点深度幅(DOF)も広がる。

なお、ラインエッジラフネスとは、ライン側壁の不均一な凹凸のことである。
15 ラインアンドスペースパターンのラインエッジラフネスを示す尺度である 3σ を求める。 3σ は、側長SEM(日立製作所社製、商品名「S-9220」)により、試料のレジストパターンの幅を32箇所測定し、その結果から算出した標準偏差(σ)の3倍値(3σ)である。この 3σ は、その値が小さいほどラフネスが小さく、均一幅のレジストパターンが得られたことを意味する。

20 PGMEよりも高沸点の溶剤としては、例えば上に例示した溶剤のうち、沸点が、PGMEの沸点である 120°C を超えるもの、好ましくは沸点が 20°C 以上高いもの、より好ましくは 25°C 以上高いものが好ましい。また、前記沸点の上限値としては、特に制限はないが、およそ 200°C 以下が好ましい。このような溶剤としては、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(沸
25 点 146°C)、EL(沸点 155°C)、 γ -ブチロラクトン(沸点 204°C)等が挙げられる。これらの中でも、ELが好ましい。混合溶剤中のPGMEの配合量は、全混合溶剤中、 $10\sim 60$ 質量%が好ましく、 $20\sim 40$ 質量%がより好ましい。この範囲内であると、上記効果に優れる。

<(D)成分>

本発明のポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性 (post exposure stability of the latent image formed by the pattern wise exposure of the resist layer) などを向上させるために、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物 (D) (以下、(D) 成分という) を配合させることができる。

この (D) 成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、アミン、特に第 2 級脂肪族アミンや第 3 級脂肪族アミンが好ましい。

(D) 成分の具体例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリペンチルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ドデシルアミン等のアルキルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジ-*n*-オクタノールアミン、トリ-*n*-オクタノールアミン等のアルキルアルコールのアミンが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらは、(A) 成分 100 質量部に対して、通常 0.01 ~ 5.0 質量部の範囲で用いられる。

< (E) 成分 >

また、前記 (D) 成分との配合による感度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体 (E) (以下、(E) 成分という) を含有させることができる。なお、(D) 成分と (E) 成分は併用することもできるし、いずれか 1 種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-*n*-ブ

チルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

- 5 (E) 成分は、(A) 成分 100 質量部当り好ましくは 0.01 ~ 5.0 質量部の割合で用いられる。

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。

- 従来のシリコーン樹脂を用いた化学増幅型レジストにおける形状特性の劣化の原因としては、一般的にシリコーン樹脂自体が耐熱性に劣る傾向があり、酸解離性溶解抑制基を解離させるための PEB 工程での加熱によってレジスト組成物のベース樹脂がダメージを受けやすいためと考えられる。例えば、PEB における
- 15 加熱温度が低過ぎると酸解離性溶解抑制基の解離が不十分となって所望の形状のレジストパターンが得られないので、PEB の温度はある程度高くする必要があるが、それがレジスト組成物の耐熱温度を上回ると、レジストパターンが熱によって変形（フロー）してしまい、断面形状の劣化が生じる。

- これに対して、本発明のポジ型レジスト組成物によれば、ラインエッジラフネスおよび断面形状といった形状特性に優れたレジストパターンを実現することができる。特に、本発明の第 1 の態様のポジ型レジスト組成物を用いた場合、ホールパターンにあっては、上方から見たときのラフネスが低減され、形状特性（サキュラリティ *circularity*）が良好となり、ホール形状のレジストパターン形成に好適である。本発明のポジ型レジスト組成物は、ベース樹脂を構成
- 20 するシルセスキオキサン樹脂（A1）に前記構成単位（a3）を含有させたことにより、前記構成単位（a3）を含有しないシルセスキオキサン樹脂に比べて耐熱性が向上し、これによって良好な形状特性が安定して得られるものと考えられる。

また本発明の第 1 の態様のポジ型レジスト組成物は、解像性が高いうえ、焦点

深度が広く、露光余裕度も良好である。特に構成単位 (a 1) を含有させることにより露光余裕度を効果的に向上させることができる。

またプリベーク温度を 70～90℃程度と低めにするることにより、ホワイトエッジを効果的に改善することができる。

- 5 本発明の第 2 の態様のポジ型レジスト組成物は、樹脂成分 (A 2) に導入した構成単位 (a 2') の酸解離性溶解抑制基に大きな特徴があり、これにより露光余裕度、および焦点深度が良好になるとともに、レジストパターンのラインエッジラフネスおよび断面形状の矩形性が良好になる。

- すなわち、構成単位 (a 2') における酸解離性溶解抑制基は、従来の第三級アルキルオキシカルボニル基、第三級アルキル基、第三級アルコキシカルボニルアルキル基や、環状エーテル基よりも脱離し易く、したがって、レジストパターンの解像性、形状特性、露光余裕度、および焦点深度が改善される。
- 10 アルキルオキシカルボニル基、第三級アルキル基、第三級アルコキシカルボニルアルキル基や、環状エーテル基よりも脱離し易く、したがって、レジストパターンの解像性、形状特性、露光余裕度、および焦点深度が改善される。

- 一方、比較的弱い酸でも脱離する酸解離性溶解抑制基として知られている、1-エトキシエチル基等の、環状のアルキル基を有さない鎖状低級アルコキシアルキル基は、脱離し易いためにレジストパターンの解像性、露光余裕度、および焦点深度は良好であるものの、現像時のパターン膜減りが生じ易く、レジストパターンの矩形性が損なわれ易い。これに対して、本発明における構成単位 (a 2') の酸解離性溶解抑制基は、環状のアルキル基を有するアセタール基であるので、適度に脱離し易く、かつ脱離していない状態での溶解抑制効果が高い。従って、
- 15 キル基は、脱離し易いためにレジストパターンの解像性、露光余裕度、および焦点深度は良好であるものの、現像時のパターン膜減りが生じ易く、レジストパターンの矩形性が損なわれ易い。これに対して、本発明における構成単位 (a 2') の酸解離性溶解抑制基は、環状のアルキル基を有するアセタール基であるので、適度に脱離し易く、かつ脱離していない状態での溶解抑制効果が高い。従って、
- 20 構成単位 (a 2') を含む本発明のポジ型レジスト組成物は、レジストパターンの形状特性、露光余裕度、および焦点深度に優れるとともに、現像時の形状劣化が少なく、形状特性が良好で矩形性に優れたレジストパターンを与える。本発明のポジ型レジスト組成物は特にラインアンドスペースパターンやトレンチパターンの形成に好適である。

- 25 本発明のポジ型レジスト組成物は、二層レジストを用いて支持体をパターンニングする方法に好適に用いることができる。

以下、二層レジストとして用いられるレジスト積層体について説明する。

[レジスト積層体]

本発明のレジスト積層体は、支持体上に、アルカリ現像液に対して不溶性であ

り、且つドライエッチング可能な下部有機層と、前記本発明のポジ型レジスト組成物からなる上部レジスト層とが積層されているものである。

- 支持体としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたものなどを例示することができる。

基板としては、例えばシリコンウェーハ、銅、クロム、鉄、アルミニウムなどの金属製の基板や、ガラス基板などが挙げられる。

配線パターンの材料としては、例えば銅、アルミニウム、ニッケル、金などが使用可能である。

- 10 下部有機層は、露光後の現像の際に用いられるアルカリ現像液に対して不溶性であり、且つ従来のドライエッチング法でエッチング可能な有機膜である。

- このような下部有機層を用いることにより、まず、通常のホトリソグラフィにより上部レジスト層のみ露光・アルカリ現像して、レジストパターンを形成した後、前記レジストパターンをマスクとして下部有機層をドライエッチングすることによって、下部有機層に上部レジスト層のレジストパターンが転写される。
- 15 その結果、レジストパターンのパターン倒れを生じることなく、高アスペクト比のレジストパターンを形成することができる。

- 下部有機層を形成するための有機膜材料は、上層レジストのような感光性を必ずしも必要とするものではない。半導体素子や液晶表示素子の製造において、下
- 20 地材として一般的に用いられている、レジストや樹脂を用いればよい。

また、上層レジストパターンを下部有機層へ転写する必要があるので、下部有機層は、酸素プラズマによるエッチングが可能な材料であることが好ましい。

- このような材料としては、酸素プラズマによるエッチングを行いやすいと同時に、後工程でシリコン基板等のエッチングに用いられているフッ化炭素系ガスに
- 25 対する耐性が強いことなどから、ノボラック樹脂、アクリル樹脂及び可溶性ポリイミドからなる群から選択される少なくとも一種を主成分とするものが好ましく用いられる。

これらの中でも、ノボラック樹脂、及び側鎖に脂環式部位又は芳香族環を有するアクリル樹脂は、安価で汎用的に用いられ、後工程のドライエッチング耐性に

優れるので、好ましく用いられる。

ノボラック樹脂としては、ポジ型レジスト組成物に一般的に用いられているものが使用可能であるし、ノボラック樹脂を主成分として含む i 線や g 線用のポジレジストも使用可能である。

- 5 ノボラック樹脂は、例えば、フェノール性水酸基を持つ芳香族化合物（以下、単に「フェノール類」という。）とアルデヒド類とを酸触媒下で付加縮合させることにより得られる樹脂である。

- フェノール類としては、例えばフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-ブチルフェノール、*m*-ブチルフェノール、*p*-ブチルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール、*p*-フェニルフェノール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、
10 ピロガロール、フロログリシノール、ヒドロキシジフェニル、ビスフェノールA、
15 没食子酸、没食子酸エステル、 α -ナフトール、 β -ナフトール等が挙げられる。

またアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、アセトアルデヒド等が挙げられる。

- 付加縮合反応時の触媒は、特に限定されるものではないが、例えば酸触媒では、
20 塩酸、硝酸、硫酸、蟻酸、蔞酸、酢酸等が使用される。

- 上記ノボラック樹脂は、質量平均分子量が3000～10000、好ましくは6000～9000、さらに好ましくは7000～8000の範囲内のものが好ましい。質量平均分子量が3000未満であると、高温でベークしたときに昇華してしまうことがあり、また、質量平均分子量が10000を超えると、ドライ
25 エッチングしにくくなる傾向があり、好ましくない。

本発明において使用可能なノボラック樹脂は、市販されているものを使用することもでき、例えば、TBL C-100（商品名；東京応化工業社製）が挙げられる。ただし、特に質量平均分子量（Mw）が5000～50000、好ましくは8000～30000であり、かつ分子量500以下、好ましくは200以下

の低核体の含有量が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法において1質量%以下、好ましくは0.8質量%以下であるノボラック樹脂が好ましい。低核体の含有量は、少ないほど好ましく、望ましくは0質量%である。

「分子量500以下の低核体」とは、ポリスチレンを標準としてGPC法により分析した際に分子量500以下の低分子フラクションとして検出されるものである。「分子量500以下の低核体」には、重合しなかったモノマーや、重合度の低いもの、例えば、分子量によっても異なるが、フェノール類2～5分子がアルデヒド類と縮合したものなどが含まれる。

分子量500以下の低核体の含有量（質量%）は、このGPC法による分析結果を、横軸にフラクション番号、縦軸に濃度をとってグラフとし、全曲線下面積に対する、分子量500以下の低分子フラクションの曲線下面積の割合（%）を求めることにより測定される。

ノボラック樹脂のMwを50000以下とすることにより、微細な凹凸を有する基板に対する良好な埋め込み特性が優れる。また、Mwを5000以上とすることにより、フッ化炭素系ガス等に対するエッチング耐性が優れるので好ましい。

また、分子量500以下の低核体の含有量が1質量%以下であることにより、微細な凹凸を有する基板に対する埋め込み特性が良好になる。低核体の含有量が低減されていることにより埋め込み特性が良好になる理由は明らかではないが、分散度が小さくなるためと推測される。

アクリル樹脂としては、ポジ型レジスト組成物に一般的に用いられているものが使用可能であり、例えば、エーテル結合を有する重合性化合物から誘導された構成単位と、カルボキシル基を有する重合性化合物から誘導された構成単位を含有するアクリル樹脂を挙げることができる。

エーテル結合を有する重合性化合物としては、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等のエーテル結合及びエステル結合を有する（メタ）アクリル酸誘導體等

を例示することができる。これらの化合物は単独もしくは2種以上組み合わせて使用できる。

- カルボキシ基を有する重合性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸；2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸などのカルボキシ基及びエステル結合を有する化合物等を例示することができ、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸である。これらの化合物は単独もしくは2種以上組み合わせて使用できる。
- 10 可溶性ポリイミドとは、上述のような有機溶剤により液状にできるポリイミドである。

- 本発明のレジスト積層体において、上部レジスト層及び下部有機層の厚さは、目的とするアスペクト比と下部有機層のドライエッチングに要する時間を考慮したスループットのバランスから、トータルとして、好ましくは $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。トータルの下限値は特に限定されないが、好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.35\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。
- 15

- 上部レジスト層の厚さは、好ましくは $50\sim1000\text{ nm}$ 、より好ましくは $50\sim800\text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $100\sim500\text{ nm}$ である。上部レジスト層の厚さをこの範囲内とすることにより、レジストパターンを高解像度で形成できる、ドライエッチングに対する十分な耐性が得られる等の効果がある。
- 20

- 下部有機層の厚さは、好ましくは $300\sim20000\text{ nm}$ 、より好ましくは $300\text{ nm}\sim8000\text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $400\sim5000\text{ nm}$ である。下部有機層の厚さをこの範囲内とすることにより、高アスペクト比のレジストパターンが形成できる、基板エッチング時に十分なエッチング耐性が確保できる等の効果がある。
- 25

本発明においては、上部レジスト層の厚みを $50\sim1000\text{ nm}$ 、下部有機層の厚みを $300\sim20000\text{ nm}$ とすることができ、このような厚膜であっても、パターン幅を小さくすることができ、高アスペクト比のパターン（下部有機層パターン）が形成できる。そのため、後述する電子線用、磁性膜のパターン形成用

や、その他マイクロマシニング用途等、特に微細加工が要求される分野に好適である。

なお、本発明のレジスト積層体には、上部レジスト層や下部有機層にレジストパターンが形成されている積層体も、形成されていない積層体も含まれる。

- 5 レジストパターンが形成されたレジスト積層体において、アスペクト比が高いパターンを、パターン倒れ等を起さずに形成することが好ましい。パターンが高いアスペクト比を有するほど、後述のような支持体への微細パターン形成を、より精度良く行うことができる。

- 10 ここでいうアスペクト比とは、レジストパターンのパターン幅 x に対する、下部有機層の高さ y の比 (y/x) である。尚、レジストパターンのパターン幅 x は、下部有機層に転写した後のパターン幅と同じである。

- パターン幅とは、レジストパターンがラインアンドスペースパターン、孤立ラインパターン等のライン状パターンである場合は、凸条（ライン）の幅をいう。レジストパターンがホールパターンである場合、パターン幅とは、形成された孔（ホール）の内径をいう。
- 15

また、レジストパターンが円柱状ドットパターンである場合は、その直径をいう。なお、これらのパターン幅は、いずれもパターン下方の幅である。

- 本発明のポジ型レジスト組成物によれば、高アスペクト比のパターンを容易に与えることができる。ドットパターン又は孤立ラインパターンの場合、例えば膜厚 $2.5 \mu\text{m}$ の下部有機層に対して従来のレジスト組成物では達成することができないアスペクト比 8 以上 20 以下のドットパターン又は孤立ラインパターンを作成することができる。トレンチパターンの場合、例えば膜厚 $2.5 \mu\text{m}$ の下部有機層に対して通常のレジスト組成物では達成することができないアスペクト比 10 以上 20 以下のトレンチパターンを作成することができる。いずれも、従来の
- 20
- 25 レジスト組成物ではアスペクト比 5 付近が限界である。

[レジストパターン形成方法]

このようなレジスト積層体を用いてレジストパターンを形成する方法は、例えば以下の様にして行うことができる。

まず、シリコンウェーハのような基板上に、下部有機層を形成するためのレジ

スト組成物や樹脂溶液を、スピナーなどで塗布し、好ましくは200～300℃、30～300秒間、好ましくは60～180秒間の加熱条件でベーク処理し、下部有機層を形成する。

- 5 なお、下部有機層と上部レジスト層の間には、有機系または無機系の反射防止膜が設けられていてもよい。

次に、下部有機層上に、本発明のポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、70～130℃の温度条件下、プレベークを40～180秒間、好ましくは60～90秒間施し、上部レジスト層を形成して、本発明のレジスト積層体を得る。

- 10 このレジスト積層体に対し、例えばKrF露光装置などにより、KrFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、PEB（露光後加熱）を、70～130℃の温度条件下、40～180秒間、好ましくは60～90秒間施す。

- 15 次いで、これをアルカリ現像液、例えば0.05～10質量%、好ましくは0.05～3質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、上部レジスト層に、マスクパターンに忠実なレジストパターン（I）を形成することができる。

- 20 露光に使用する光源としては、特にKrFエキシマレーザー、電子線が有用であるが、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線、X線、軟X線などの放射線に対しても有効である。電子線を用いる場合は、マスクを介しての選択的電子線照射であっても、描画であってもよい。

- 25 本発明のポジ型レジスト組成物及びレジスト積層体は、微細なパターンが形成された場合にも、パターンのラインエッジラフネスおよび断面形状の矩形性が良好であり、またパターン倒れ等の問題を生じないので、高度の微細加工が図られる、電子線が好適である。

次に、得られたレジストパターン（I）をマスクパターンとして、下部有機層のドライエッチングを行い、下部有機層にレジストパターン（II）を形成する。

ドライエッチングの方法としては、ダウンフローエッチングやケミカルドライ

エッチング等の化学的エッチング；スパッタエッチングやイオンビームエッチング等の物理的エッチング；R I E（反応性イオンエッチング）等の化学的・物理的エッチングなどの公知の方法を用いることができる。

- 最も一般的なドライエッチングは、平行平板型R I Eである。この方法では、
- 5 まず、R I E装置のチャンバーにレジスト積層体を入れ、必要なエッチングガスを導入する。チャンバー内の、上部電極と平行に置かれたレジスト積層体のホルダーに高周波電圧を加えると、ガスがプラズマ化される。プラズマ中では正・負のイオンや電子などの電荷粒子、中性活性種などが存在している。これらのエッチング種が下部有機層に吸着すると、化学反応が生じ、反応生成物が表面から離
- 10 脱して外部へ排気され、エッチングが進行する。

エッチングガスとしては、酸素、二酸化硫黄等があるが、酸素プラズマによるエッチングは解像度が高いこと、本発明のシルセスキオキサン樹脂（A 1）が酸素プラズマに対する耐エッチング性が高いこと、汎用的に用いられている等の理由で、好ましくは酸素が用いられる。

- 15 このようにしてレジストパターン（I）とレジストパターン（I I）が積層されたレジストパターンが得られるので、これをマスクとしてエッチングを行うことによって支持体に微細パターンを形成することができる。

このときのエッチング法としてはハロゲン系ガスを用いたエッチング法を好ましく用いることができる。

- 20 本発明のレジストパターン形成方法によれば、下部有機層と上部レジスト層が積層された積層体を用いてレジストパターンを形成するので、アスペクト比が高いパターンを形成する場合でも上部レジスト層を薄膜化することができる。一般的に、上部レジスト層を薄膜化することによって解像性が向上する一方で、ラインエッジラフネスやホールパターンのエッジラフネス（まとめてエッジラフネス
- 25 というときがある）が顕著となる傾向があるが、特に本発明における上部レジスト層を構成しているレジスト組成物は、薄膜化した場合にも好適なアルカリ溶解性を得ることができるので、エッジラフネスの発生を低減させることができる。

また特に（A）成分に含まれるシルセスキオキサン樹脂（A 1）又は（A 2）が、耐熱性に優れるものであるので、加熱工程を経ても断面形状が良好なレジス

トパターンが得られる。例えば、前記シルセスキオキサン樹脂（A 1）又は（A 2）は、それぞれ酸解離性溶解抑制基を有する構成単位（a 2）又は（a 2'）を有するので、PEB工程において前記酸解離性溶解抑制基が解離する程度に高い加熱を施す必要があるが、かかる加熱を行ってもレジストパターンの熱変形が防
5 止される。

このようにして得られるレジストパターンの形状は、高アスペクト比であり、パターン倒れもなく、垂直性の高い良好なものである。

また、ホワイトエッジの発生を防止するには、プリベークにおける加熱温度を70～90℃程度とすることが効果的である。

10 [レジストパターン狭小工程]

また、本発明のポジ型レジスト組成物は、狭小工程を有するレジストパターンの形成方法にも好適に用いることができる。

狭小工程は、露光、現像工程を経て基板上にレジストパターンを形成した後、前記レジストパターンを水溶性樹脂被覆で被覆した後、加熱処理によりレジスト
15 パターン間の間隔やホールパターンの孔径を狭小させる工程であり、これによって、よりいっそう微細なレジストパターンを形成することができる。

より具体的には、まず、上述した手順で上部レジスト層にレジストパターン（I）を形成した後、前記レジストパターン（I）上に、水溶性ポリマー等を含む被覆形成剤を塗布し、好ましくはレジストパターン全体の表面上に水溶性樹脂被覆を
20 形成して被覆レジストパターンを形成する。なお、被覆形成剤を塗布した後に、80～120℃の温度で30～90秒間、基板にプリベークを施してもよい。塗布方法は、レジスト層等を形成するために従来用いられている公知の方法に従って行うことができる。すなわち、例えばスピナー等により、上記被覆形成剤の水溶液を基板上に塗布する。

25 次いで、得られた被覆レジストパターンに対して熱処理を行って、水溶性樹脂被覆を熱収縮させる。この水溶性樹脂被覆の熱収縮作用により、前記水溶性樹脂被覆に接するレジストパターン（I）の側壁同士が互いに引き寄せられ、パターン間の間隔が狭められる。

このホトレジストパターン間の間隔は、最終的に得られるパターンサイズ（ホ

ールパターンの径、ラインアンドスペースパターンの幅やトレンチパターンの幅)を規定することから、水溶性樹脂被覆の熱収縮により、パターンサイズを狭小化させることができ、パターンの微小化を行うことができる。

- 加熱温度は、水溶性樹脂被覆の収縮を起こし得る温度であって、パターンサイズを狭小させるのに十分な温度であれば、特に限定されるものでないが、レジストパターン(5)の軟化点よりも低い温度で加熱するのが好ましい。このような温度での加熱処理により、プロフィルの良好なパターンの形成をより一層効果的に行うことができ、また特に基板面内における狭小量のピッチ依存性、すなわち基板面内におけるパターンサイズに対する狭小量の依存性を小さくすることができる等の点(10)において極めて効果的である。

- なお「レジストパターンの軟化点」とは、基板上に形成したホトレジストパターンが、基板の加熱処理により自発的に流動化(フロー)し始める温度を意味する。レジストパターンの軟化点は、レジストパターンを形成するレジスト組成物によりそれぞれ異なる。現在のホトリソグラフィ技術において用いられる種々のレジスト組成物の軟化点を考慮すると、好ましい加熱処理は通常、80～160℃(15)程度の温度範囲で、ただしレジストが熱流動を起さない温度で、30～90秒間程度行われる。

- また、水溶性樹脂被覆の厚さとしては、ホトレジストパターンの高さと同程度あるいはそれを覆う程度の高さが好ましく、通常、0.1～0.5μm程度が適当である。(20)

この後、パターン上に残留する熱収縮した水溶性樹脂被覆は、水系溶剤、好ましくは純水により10～60秒間洗浄することにより除去する。水溶性樹脂被覆は、水での洗浄除去が容易で、かつ、基板およびレジストパターンから完全に除去することができる。

- そして、この後、得られたレジストパターン(I)をマスクパターンとして、上述したように下部有機層のドライエッチングを行い、下部有機層にレジストパターン(II)を形成する。(25)

水溶性樹脂被覆を形成する被覆形成剤に含まれる水溶性ポリマーは、室温で水に溶解し得るポリマーであればよく、特に制限されるものでないが、プロトン供

与性を有する少なくとも1種のモノマーから誘導される構成単位と、プロトン受容性を有する少なくとも1種のモノマーから誘導される構成単位とを含むものが好ましく用いられる。このような樹脂を用いることにより、加熱による体積収縮が良好に行われる。

- 5 このような水溶性ポリマーとしては、プロトン供与性を有する少なくとも1種のモノマーから誘導される構成単位と、プロトン受容性を有する少なくとも1種のモノマーから誘導される構成単位とを有する共重合体を含むものであってもよく、また、プロトン供与性を有する少なくとも1種のモノマーから誘導される構成単位を有する重合体と、プロトン受容性を有する少なくとも1種のモノマーから誘導される構成単位を有する重合体との混合物を含むものであってもよいが、
10 相溶性等を考慮すると、共重合体を用いることが好ましい。

- このような水溶性ポリマーとしては、特に、工業上の点から、アクリル系重合体、ビニル系重合体、セルロース系誘導体、アルキレングリコール系重合体、尿素系重合体、メラミン系重合体、エポキシ系重合体、アミド系重合体などが好ま
15 しく用いられる。

- 中でも、アルキレングリコール系重合体、セルロース系重合体、ビニル系重合体、アクリル系重合体の中から選ばれる少なくとも1種を含む構成とするのが好ましく、特に、pH調整が容易であるという点からアクリル系重合体が最も好ましい。さらには、アクリル系重合体と、アクリル系重合体以外の水溶性ポリマーとの共重合体とすることが、加熱処理時にホトレジストパターンの形状を維持しつつ、ホトレジストパターンサイズを効率よく狭小させることができるという点から好ましい。水溶性ポリマーは1種または2種以上を用いることができる。
20

 プロトン供与性を有するモノマーとしては、例えば、アクリルアミドやN-ビニルピロリドンが好ましい。

- 25 プロトン受容性を有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸が好ましい。
 そして、プロトン供与性を有するモノマーとしてN-ビニルピロリドン、プロトン受容性を有するモノマーとしてアクリル酸を含む水溶性ポリマーが好ましい。
 被覆形成剤は、3～50質量%濃度の水溶液として用いるのが好ましく、5～20質量%濃度の水溶液として用いるのが特に好ましい。濃度が3質量%未満で

は基板への被覆不良となるおそれがあり、一方、50質量%超では、濃度を高めたことに見合う効果の向上が認められず、取扱い性の点からも好ましくない。

- 5 なお、被覆形成剤は、上記したように溶媒として水を用いた水溶液として通常用いられるが、水とアルコール系溶媒との混合溶媒を用いることもできる。アルコール系溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の1価アルコール等が挙げられる。これらのアルコール系溶媒は、水に対して30質量%程度を上限として混合して用いられる。

[デュアルダマシン法]

- 10 また、本発明のポジ型レジスト組成物は、ビアファーストのデュアルダマシン法による半導体デバイスの製造に用いられる化学増幅型ポジ型レジストとして好適に用いることができ、特にレジスト残さ（ポイズニング）の発生防止に効果がある。以下詳述する。

- 15 半導体デバイスの微細化に伴って、半導体デバイスの製造プロセスは、これまでの反応性イオンエッチング（RIE）技術によってAl配線を形成する方法から、ダマシン技術によってAl・Cu配線またはCu配線を形成する方法に移行しはじめている。

ダマシン技術において、ビアホールと配線溝という2種類の被エッチング部を形成するものをデュアルダマシン法という。

- 20 デュアルダマシン法には、配線溝を先に形成するトレンチファーストとビアホールを先に形成するビアファーストの2種類の手法が存在する（平成10年5月30日、株式会社リアライズ社発行、深水克郎編、「Cu配線技術の最新の展開」、202～205ページ）。

- 25 ビアファーストによって半導体デバイスを製造する方法においては、例えば、基板の上に第一層間絶縁層、エッチングストッパー層、第二層間絶縁層が順次積層された基材を用意する。そして、化学増幅型のポジ型レジスト組成物を塗布し、所定のパターンにしたがって露光し、露光部分をアルカリ可溶化し、この露光部分をアルカリ現像液で除去し、そのレジストパターン以外の部分の下層をエッチングして、第一層間絶縁層、エッチングストッパー層、および第二層間絶縁層を

- 貫通するビアホールを形成する。その後、さらに化学増幅型ポジ型レジスト組成物を塗布し、露光して、この露光部分をアルカリ可溶化し、この露光部分をアルカリ現像液で除去し、そのレジストパターン以外の部分の下層を、第二層間絶縁層に形成されたビアホールの溝幅を拡げる様にエッチングすることによって、配線溝を形成する。最後に第一層間絶縁層とエッチングストッパー層に形成されたビアホールと、その上の第二層間絶縁層に形成された配線溝に銅を埋め込み、断面略T字状の配線を完成させる。

〔磁性膜加工用のパターン形成〕

- 本発明のポジ型レジスト組成物は、リソグラフィー特性やレジストパターンの形状特性に優れる。したがって、高度の微細加工が要求される磁性膜のパターン形成のためのレジストパターン形成用として、好適に用いられる。

すなわち、本発明のポジ型レジスト組成物は、基板と、前記基板の上に設けられた磁性膜の上側、または、前記磁性膜の上に設けられた金属製の酸化防止膜の上側に設けられるレジスト層の形成用として好適である。

- 具体的な用途としては、例えば、後述する磁気ヘッドのリード部、あるいはライト部の形成等が挙げられる。

- 磁性膜のパターン形成を行う場合、まず、磁性膜加工用のレジストパターンを形成する。磁性膜加工用のレジストパターンを形成するにあたり、高アスペクト比のレジストパターンをより容易に得ることのできる、2層レジスト法を用いることが好ましい。

2層レジスト法による磁性膜加工用レジストパターン形成は、上記「レジストパターン形成方法」の項で示した支持体として、磁性膜を設けた磁性膜材料を用い、上記本発明のレジスト積層体を形成し、このレジスト積層体にレジストパターン（I）（I I）を形成する方法で行うことができる。

- 磁性膜材料としては、基板と、前記基板の上に設けられた磁性膜からなるもの、あるいは、前記磁性膜の上に金属製の酸化防止膜をさらに有するものが用いられる。

磁性膜加工用のレジストパターン形成は、さらに具体的には、下記（1）～（5）の工程で行うことができる。

(1) 基板と、前記基板の上に設けられた磁性膜の上、または、前記磁性膜の上に設けられた金属製の酸化防止膜の上に、下部有機層を形成し、その上に、本発明のポジ型レジスト組成物からなる上部レジスト層を形成し、レジスト積層体を得る工程、(2) 前記レジスト積層体に選択的露光を行う工程、(3) 前記選択的露光を行なったレジスト積層体に対して、露光後加熱 (P E B) を行う工程、(4) 前記露光後加熱を行なったレジスト積層体に対して、アルカリ現像を行い、上部レジスト層にレジストパターン (I) を形成する工程、(5) 得られたレジストパターン (I) をマスクパターンとして、下部有機層のドライエッチングを行い、下部有機層にレジストパターン (I I) を形成する工程。

10 下部有機層の形成、上部レジスト層の形成、選択的露光、露光後加熱、現像処理、エッチング等の好ましい条件は、上記「レジストパターン形成方法」における例示と同様とできる。

このようにしてレジストパターン (I) とレジストパターン (I I) が積層された磁性膜加工用のレジストパターンが得られるので、これをマスクとしてエッチングを行うことによって、磁性膜に微細でかつ、高アスペクト比のパターンを形成することができる。

例えば、前記磁性膜の主成分としては、鉄、コバルト、ニッケルのうちの1種以上が挙げられる。

また、前記磁性膜の上に設けられる金属製の酸化防止膜の主成分としては、タンタル、酸化アルミニウム (Al_2O_3) のうちの1種以上が挙げられる。

なお、主成分とは、例えば50質量%以上、好ましくは80質量%以上をしめる成分を指すものとする。

前記磁性膜、前記酸化膜の主成分以外の成分については、磁性膜またはその上に積層される金属製の酸化防止膜について公知の材料から適宜選択可能である。

25 なお、基板の上に磁性膜を形成する場合は、基板に直接接触する層として磁性膜が形成されていることが好ましく、金属製の酸化防止膜を形成する場合は、磁性膜の上に直接金属製の酸化防止膜が形成されていることが好ましい。

磁性膜、酸化防止膜の厚さは特に限定されない。

基板は例えばシリコン基板等が用いられる。

「マイクロマシニング」

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記磁性膜を用いる用途を含むマイクロマシニング等の、高アスペクト比のレジストパターンを用いた微細加工への要求が高い分野において好適である。

- 5 マイクロマシニングは、リソグラフィー技術を応用した立体的微細加工技術であり、基板上にセンサ、回路、微細構造体等の様々な要素を集積化した高度な小型システム、いわゆるMEMSの製造などに利用される。このようなリソグラフィー技術の応用の1つとして、リフトオフ法がある。リフトオフ法は、例えば、磁気記録媒体の磁気ヘッドのリード部（読み出し用ヘッド部）における微細構造
- 10 の製造等に用いられている。

本発明のポジ型レジスト組成物からなり、下層に対し積層されたレジスト層は、高アスペクト比のレジストパターン形成に貢献することができるので、本発明のポジ型レジスト組成物は、リフトオフ法にも好適に応用することができる。

15 実施例

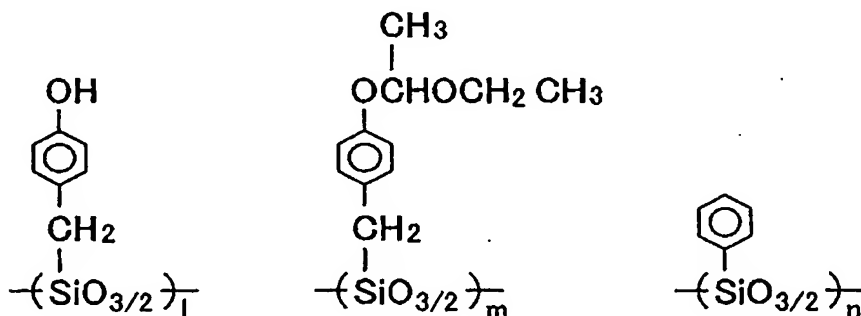
次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、配合量及び含有量は特記しない限り質量%である。

20 (シルセスキオキサン樹脂の合成例1)

- かきまぜ機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた500ml三つ口フラスコに、炭酸水素ナトリウム84.0g (1.0mol)と水400mlを投入したのち、滴下ロートより、p-メトキシベンジルトリクロロシラン51.1g (0.20mol)、フェニルトリクロロシラン21.1g (0.10mol)
- 25 及びジエチルエーテル100mlの混合液を2時間で滴下し、さらに1時間熟成した。反応終了後、反応混合物をエーテルで抽出し、エーテルを減圧下留去したのち、得られた加水分解生成物へ水酸化カリウムの10重量%溶液0.2gを加え、200℃で2時間加熱することにより、p-メトキシベンジルシルセスキオキサンとフェニルシルセスキオキサンからなる共重合体A₁を得た。

次に、得られた共重合体A₁ 50 gを150 mlのアセトニトリルに溶解し、
 ここへトリメチルシリルヨード80 g (0.40 mol)を加え、還流下に24
 時間かきまぜたのち、水50 mlを加え、さらに12時間還流下でかきまぜて反
 応させた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、
 5 有機層を分離し、溶媒を減圧下に留去し、次いで得られたポリマーをアセトンと
 n-ヘキサンで再沈し減圧加熱乾燥することで、p-ヒドロキシベンジルシルセ
 スキオキサン70モル%と、フェニルシルセスキオキサン30モル%とからなる
 共重合体A₂を得た。

次いで、得られた共重合体A₂ 40 gをテトラヒドロフラン (THF) 200
 10 mlに溶解し、これに酸性触媒としてp-トルエンスルホン酸一水和物を1.0
 gと、エチルビニルエーテルを5.0 g添加し、23℃の条件で3時間程度反応
 させた。この後、反応液を水中に攪拌しながら注ぎ、ポリマーを析出させ、下記
 式(VI)で表されるシルセスキオキサン樹脂(X1)を40 g得た。式中の1 :
 m : n = 50モル% : 20モル% : 30モル%であり質量平均分子量は7500
 15 である。分散度は約1.7であった。



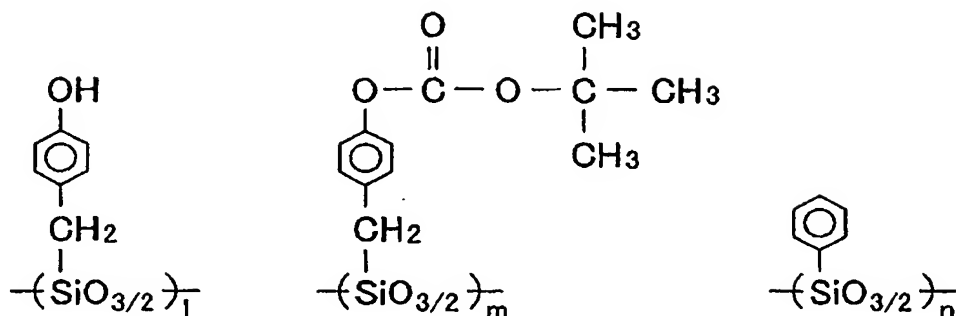
... (VI)

(シルセスキオキサン樹脂の合成例2)

20 上記合成例1におけるエチルビニルエーテルに代えてジ-tert-ブチルー
 ジーカルボネートを用い触媒を塩基触媒のトリエチルアミンに変えた他は、上記
 合成例1と同様にして、下記化学式式(VII)で表されるシルセスキオキサン
 樹脂(X2)を40 g得た。式中の1 : m : n = 50モル% : 20モル% : 30

モル%であり、質量平均分子量は7500である。

分散度は約1.7であった。



... (VII)

5

(実施例1)

前記合成例1で得たシルセスキオキサン樹脂(X1)100質量部を950質量部の乳酸エチルに溶解し、3質量部のトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2質量部のビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン及び0.25質量部のトリエタノールアミンを加えて、ポジ型レジスト組成物を調製した(Si含有量16.20%)。

次に、シリコン基板上に、下部有機膜材料として、TBLC-100(東京応化工業社製)をスピナーを用いて塗布し、230℃で90秒間ベーク処理して膜厚420nmの下部有機層を形成した。

15 下部有機層上に、先に得られたポジ型レジスト組成物をスピナーを用いて塗布し、90℃で90秒間ベーク処理し、乾燥することにより、膜厚150nmの上部レジスト層を形成し、レジスト積層体を形成した。

ついで、前記上部レジスト層に対し、KrF露光装置NSR-S203B(ニコン社製; NA(開口数)=0.68, σ=0.75)により、KrFエキシマレーザー(248nm)を、ハーフトーン型(透過率6%、マスクバイアス40nm)のマスクパターンを介して選択的に照射した。

そして、100℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液で60秒間現像処

理することにより、口径160nmのコンタクトホール(CH)パターン(I)を得た。

- このCHパターン(I)に対し、高真空RIE装置(東京応化工業社製)を用いて、酸素プラズマによるドライエッチングを行い、下部有機層にCHパターン
- 5 (II)を形成した。

パターンの評価方法

得られたCHパターン((I)と(II)の積層体、以下積層CHパターンという)のエッジラフネスと断面形状の矩形性を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察して評価した。

- 10 本明細書ではエッジラフネスの評価結果については、滑らかな円の場合をA、若干歪のある円の場合をB、歪の激しい円の場合をCとして示す。断面形状の評価結果については、垂直性の高い円筒断面形状の場合をA、垂直性はやや劣るが許容範囲の円筒断面形状の場合をB、円筒断面形状がくずれている場合をCとして示す。
- 15 本実施例で得られた積層CHパターンのエッジラフネスはB、断面形状はBであった。

また、本実施例において、口径160nmの積層CHパターンが良好な形状で得られる焦点深度幅は0.5μmで、十分であった。

- さらに、口径160nmの積層CHパターンが±10%内の範囲で得られる露
- 20 光余裕度は15.2%と良好であった。

(実施例2)

- 前記合成例1と同様の手順で、上記式(VI)で表されるシルセスキオキサン樹脂を調製した。ただし本実施例では、式中の $l:m:n=65\text{モル\%}:20\text{モル\%}:15\text{モル\%}$ とした。質量平均分子量は6500であった。
- 25

このシルセスキオキサン樹脂を用いた他は上記実施例1と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製し(Si含有量は16.20%)、レジスト積層体を形成し、CHパターン(I)およびCHパターン(II)からなる積層CHパターンを形成した。

本実施例で得られた積層CHパターンのエッジラフネスはA、断面形状はAであった。

また、焦点深度幅は0.5 μm で、露光余裕度は14.3%と良好であった。

5 (実施例3)

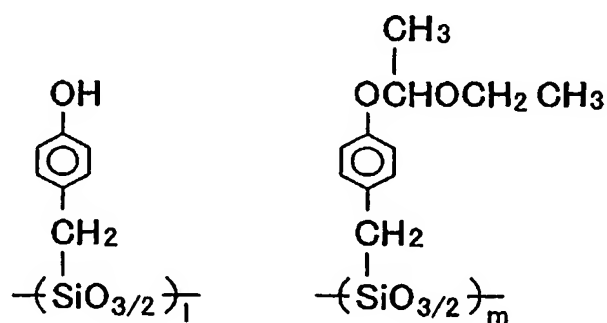
前記合成例2で得たシルセスキオキサン樹脂(X2)100質量部を用いた他は上記実施例1と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製し、レジスト積層体を形成し、CHパターン(I)およびCHパターン(II)からなる積層CHパターンを形成した。

10 本実施例で得られた積層CHパターンのエッジラフネスはB、断面形状はAであった。

また、焦点深度幅は0.5 μm で、露光余裕度は10.9%と良好であった。

(比較例1)

15 特開平9-87391の[0076]と[0077]に記載されている手順で、下記式(VIII)で表されるシルセスキオキサン樹脂を調製した。式中の1:m=80モル%:20モル%であり、質量平均分子量は5200であった。



... (VIII)

20 このシルセスキオキサン樹脂を用いた他は上記実施例1と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製し、レジスト積層体を形成し、CHパターン(I)およびCHパターン(II)からなる積層CHパターンを形成した。

本実施例で得られた積層CHパターンのエッジラフネスはC、断面形状はCで

あった。

また、焦点深度幅は $0.4\text{ }\mu\text{m}$ で、露光余裕度は 10.8% であった。

(実施例4)

- 5 シリコン基板上に、下部有機膜材料として、TBL C-100 (商品名; 東京応化工業社製) をスピナーを用いて塗布し、 230°C で90秒間ベーク処理して膜厚 455 nm の下部有機層を形成した。

- 下部有機層上に、実施例1のポジ型レジスト組成物をスピナーを用いて塗布し、 90°C で90秒間ベーク処理し、乾燥することにより、膜厚 200 nm の上部レジスト層を形成し、レジスト積層体を形成した。

ついで、前記上部レジスト層に対し、KrF露光装置NSR-S203B (ニコン社製; NA (開口数) $=0.68$, $\sigma=0.60$) により、KrFエキシマレーザー (248 nm) を、ハーフトーン型 (透過率 6% 、マスクバイアス 40 nm) のマスクパターンを介して選択的に照射した。

- 15 そして、 100°C 、90秒間の条件でPEB処理し、さらに 23°C にて 2.38 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液で60秒間現像処理することにより、口径 160 nm のコンタクトホール (CH) パターン (I) を得た。次いで、 100°C で60秒間のポストベークを行った。

- このCHパターン (I) に対し、アクリル酸とビニルピロリドンのコポリマー (アクリル酸: ビニルピロリドン $=2:1$ (質量比)) 10 g 、およびポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤として「プライサーフA210G」 (第一工業製薬社製) 0.1 g 、トリエタノールアミン 0.9 g を純水に溶解し、全体の固形分濃度を 8.0 質量%とした水溶性樹脂被覆を塗布して積層体とした。積層体の水溶性樹脂被覆の膜厚 (基板表面からの高さ) は 200 nm であった。この積層体に対し、 90°C 、 100°C 、又は 110°C で60秒間加熱処理を行った。続いて 23°C で30秒間純水を用いてリンス処理して水溶性樹脂被覆を除去した。最後に 100°C で60秒間のポストベークを行った。

このようにして、口径 160 nm でピッチ 320 nm のコンタクトホール (CH) パターンが、狭小化されて口径 130 nm でピッチ 320 nm のコンタクト

ホール (CH) パターンが形成された。

そして、その狭小化された積層CHパターンのエッジラフネスはA、断面形状はBであった。

また、その焦点深度幅は0.40 μm で、十分であった。

5

(実施例5)

実施例1と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製した。

次に、磁性膜を設けたシリコン基板上に、下部レジスト材料として、TBLC-100 (商品名; 東京応化工業社製) をスピナーを用いて塗布し、230°C
10 で90秒間ベーク処理して膜厚2500nmの下部有機層を形成した。

下部有機層上に、先に得られたポジ型レジスト組成物をスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で95°C、90秒間ベーク処理し、乾燥することにより、膜厚300nmの上部レジスト層を形成し、レジスト積層体を形成した。

次に、前記上部レジスト層に対し、KrF露光装置NSR-S203B (ニコン社製; NA (開口数) = 0.68, 2/3の輪帯照明) により、KrFエキシマレーザー (248nm) を、選択的に照射した。
15

そして、95°C、90秒間の条件でPEB処理し、23°Cにてアルカリ現像液にて60秒間現像処理して、250nmのL&Sパターン (I) を得た。アルカリ現像液としては、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド (TMAH) 水溶液を用いた。得られたL&Sパターン (I) は、断面形状が垂直であった。
20

このパターンに対し、高真空RIE装置 (東京応化工業社製) を用いて、酸素プラズマによるドライエッチングを行い、下部有機層にレジストパターン (II) を形成した。

25 その結果、膜厚2500nmを有する250nmのラインという、微細かつ厚膜なL&Sパターンを得ることができた。

また、パターン幅300nmのドットパターン (I) を形成したこと以外は、上記L&Sパターンの場合と同様に行った。その結果、得られたドットパターン (I) は断面形状が垂直であり、ドライエッチングを経て、膜厚2500nm、

パターン幅 300 nm の、微細かつ厚膜なドットパターンを得ることができた。

(実施例 6)

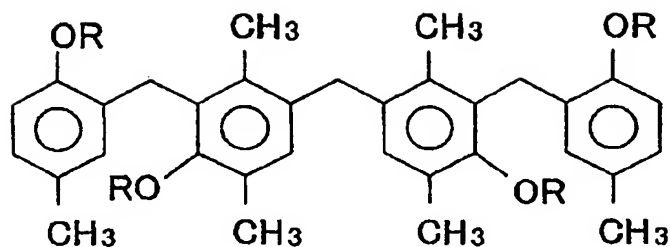
- (A) 成分として実施例 1 と同様のシルセスキオキサン樹脂を 100 質量部、
5 (B) 成分としてビスーオー (n-ブチルスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム 8 質量部、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 0.4 質量部、(C) 成分としてトリオクチルアミン 1.5 質量部、(D) 成分としてサリチル酸 1.2 質量部、及び溶解抑制剤として下記式 (IX) で示される化合物 4 質量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 950 質量部
10 に均一に溶解してポジ型レジスト組成物を調製した (Si 含有量 16.2%)。

前記ポジ型レジスト組成物を、実施例 5 と同様の下部有機層 (膜厚 2500 nm) を設けた磁性膜付の 8 インチシリコン基板上に塗布した。その後、90℃にて 90 秒ベーク処理し、乾燥することにより、膜厚 300 nm の上部レジスト層を形成した。

- 15 ついで、前記上部レジスト層に対し、EB 描画装置 (日立ハイテクノロジー社製、HL-800D、加速電圧 70 kV) にて描画を行った。そして、100℃にて 90 秒間ベーク処理、TMAH 2.38% 水溶液にて 60 秒現像、純水にて 30 秒リンス、振り切り乾燥を行った後、100℃にて 60 秒ベーク処理を行った。この処理によって、150 nm の L&S パターン (I)、150 nm のドット
20 パターン (I) を得た。

これらのレジストパターン (I) に対し、実施例 5 と同様にドライエッチングを行い、下部有機層にレジストパターン (II) を形成した。

- その結果、膜厚 2500 nm を有する 150 nm L&S パターンおよび 150 nm ドットパターンという、微細かつ厚膜なレジストパターンを得ることができ
25 た。



... (IX)

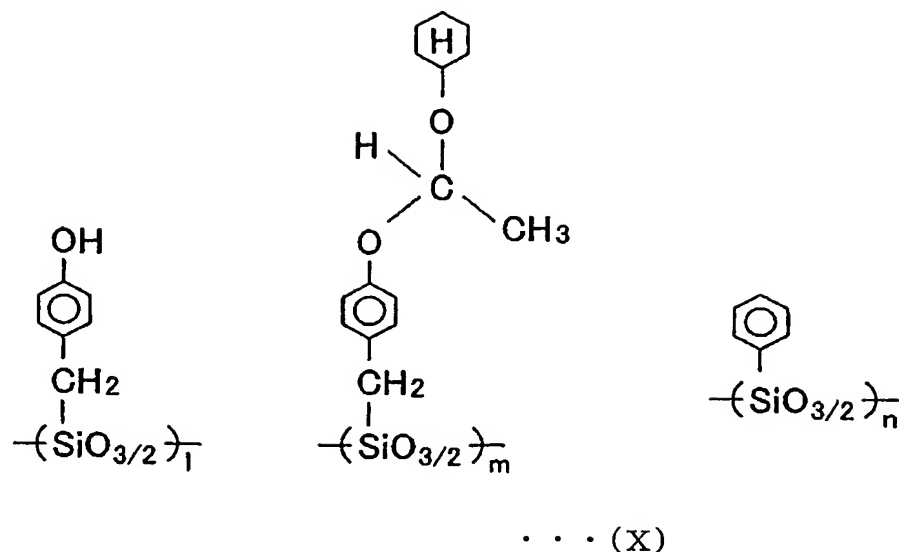
(Rは $-\text{CH}_2\text{COO}-\text{tert}$ -ブチル基である)

5 (実施例7)

ポジ型レジスト組成物を、下部有機層を有さずヘキサメチルシラザン処理された8インチシリコン基板上に塗布した以外は、実施例6と同様に行ってレジスト膜を形成した。ついで、前記レジスト膜に対し、実施例6と同様に描画、ベーク処理、現像、リンス、乾燥、ベーク処理を行って、150nmのL&Sパターンを得た。その際に、パターン倒れ、ラインエッジラフネス等の問題は無かった。

(シルセスキオキサン樹脂の合成例3)

上記合成例1におけるエチルビニルエーテルに代えて、シクロヘキシルビニルエーテルを6.5gを用いた他は上記合成例1と同様にして、下記式(X)で表されるシルセスキオキサン樹脂(X3)を40g得た。式中の $l:m:n=55\text{モル\%}:15\text{モル\%}:30\text{モル\%}$ であり、質量平均分子量は7600である。



(実施例 8)

- 5 前記合成例 3 で得たシルセスキオキサン樹脂 (X 3) 100 質量部を、950 質量部の乳酸エチルに溶解し、3 質量部のトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、0.3 質量部のトリエタノールアミン、および上記式 (I X) で表される溶解抑制剤 15 質量部を加えて、ポジ型レジスト組成物を調製した。
- 10 次に、シリコン基板上に、下部有機膜材料として、TBLC-100 (商品名 ; 東京応化工業社製) をスピナーを用いて塗布し、230℃で90秒間ベーク処理して膜厚 420 nm の下部有機層を形成した。
- 下部有機層上に、先に得られたポジ型レジスト組成物をスピナーを用いて塗布し、100℃で90秒間ベーク処理し、乾燥することにより、膜厚 150 nm
- 15 の上部レジスト層を形成し、レジスト積層体を形成した。
- ついで、該上部レジスト層に対し、KrF 露光装置 NSR-S203B (ニコン社製 ; NA (開口数) = 0.68, 2/3 の輪帯照明) により、KrF エキシマレーザー (248 nm) を、ハーフトーン型 (透過率 6%) のマスクパターンを介して選択的に照射した。
- 20 そして、100℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にて2.38 質量%テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液で60秒間現像処理

することにより、120nmのラインアンドスペース（L&S）パターン（I）を得た。

- このL&Sパターン（I）に対し、高真空RIE装置（東京応化工業社製）を用いて、酸素プラズマによるドライエッチングを行い、下部有機層にL&Sパターン（II）を形成した。

パターンの評価方法

得られたL&Sパターン（I）と（II）の積層体、以下積層L&Sパターンという）のラインエッジラフネスと断面形状の矩形性を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察して評価した。

- 10 本明細書ではラインエッジラフネスの評価結果を、ラフネスがほとんどない場合をA、小さい場合をB、歪の激しい場合をCとして示す。断面形状の評価結果を垂直性の高い矩形形状の場合をA、垂直性はやや劣るが許容範囲の矩形形状の場合をB、垂直性が劣り、テーパー形状の場合や矩形形状がくずれている場合をCとして示す。

- 15 本実施例で得られた積層L&SパターンのラインエッジラフネスはA、断面形状もAであった。

また、本実施例において、120nmの積層L&Sパターンが良好な形状で得られる焦点深度幅は0.6μmで、十分であった。

- さらに、120nmの積層L&Sパターンが±10%内の範囲で得られる露光
20 余裕度は7.8%と良好であった。

（実施例9）

- 前記合成例3と同様の手順で、上記式（X3）で表されるシルセスキオキサン樹脂を調製した。ただし本実施例では、式中のl:m:n=70モル%:15モ
25 ル%:15モル%であり、質量平均分子量は6600であった。

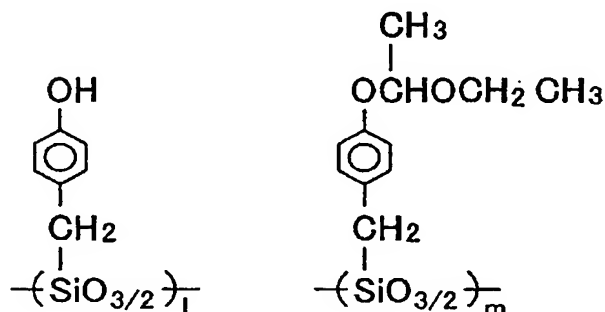
このシルセスキオキサン樹脂を用いた他は上記実施例8と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製し、レジスト積層体を形成し、L&Sパターン（I）およびL&Sパターン（II）からなる積層L&Sパターンを形成した。

本実施例で得られた積層L&SパターンのラインエッジラフネスはA、断面形

状はAであった。また、焦点深度幅は $0.6\mu\text{m}$ で、露光余裕度は 6.5% と良好であった。

(比較例2)

- 5 特開平9-87391の[0076]と[0077]に記載されている手順で、下記式(XI)で表されるシルセスキオキサン樹脂を調製した。式中の $1:m=80\text{モル}\%:20\text{モル}\%$ であり、質量平均分子量は5200であった。



... (XI)

- 10 このシルセスキオキサン樹脂を用いた他は上記実施例8と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製し、レジスト積層体を形成し、L&Sパターン(I)およびL&Sパターン(II)からなる積層L&Sパターンを形成した。

本例で得られた積層L&SパターンのラインエッジラフネスはB、断面形状はCであった。また、焦点深度幅は $0.4\mu\text{m}$ で、露光余裕度は 3.4% であった。

15

(実施例10)

シリコン基板上に、下部有機膜材料として、TBLC-100(商品名;東京応化工業社製)をスピナーを用いて塗布し、 230°C で90秒間ベーク処理して膜厚 455nm の下部有機層を形成した。

- 20 下部有機層上に、実施例8のポジ型レジスト組成物をスピナーを用いて塗布し、 100°C で90秒間ベーク処理し、乾燥することにより、膜厚 150nm の上部レジスト層を形成し、レジスト積層体を形成した。

ついで、該上部レジスト層に対し、KrF露光装置NSR-S203B(ニコ

ン社製；NA（開口数）＝0.68， σ ＝0.60）により、KrFエキシマレーザー（248 nm）を、ハーフトーン型（透過率6%）のマスキパターンを介して選択的に照射した。

そして、100℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液で60秒間現像処理することにより、140 nmのトレンチパターン（I）を得た。次いで、100℃で60秒間のポストベークを行った。

このパターン（I）に対し、アクリル酸とビニルピロリドンのコポリマー（アクリル酸：ビニルピロリドン＝2：1（質量比））10 g、およびポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤として「プライサーフA210G」（第一工業製薬社製）0.1 g、トリエタノールアミン0.9 gを純水に溶解し、全体の固形分濃度を8.0質量%とした水溶性樹脂被覆を塗布して積層体とした。積層体の水溶性樹脂被覆の膜厚（基板表面からの高さ）は200 nmであった。この積層体に対し、90℃、100℃、又は110℃で60秒間加熱処理を行った。続いて23℃で30秒間純水を用いてリンス処理して水溶性樹脂被覆を除去した。最後に100℃で60秒間のポストベークを行った。

このようにして、140 nmのトレンチパターンが、狭小化されて110 nmのトレンチパターンが形成された。

そして、その狭小化された積層パターンのエッジラフネスはA、断面形状はBであった。

また、その焦点深度幅は0.40 μ mで、十分であった。

（実施例11）

実施例8と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製した。

次に、磁性膜付のシリコン基板上に、下部レジスト材料として、TBLC-100（商品名；東京応化工業社製）をスピナーを用いて塗布し、230℃で90秒間ベーク処理して膜厚2500 nmの下部有機層を形成した。

下部有機層上に、先に得られたポジ型レジスト組成物をスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で95℃、90秒間ベーク処理し、乾燥することにより、

膜厚 300 nm の上部レジスト層を形成し、レジスト積層体を形成した。

次に、該上部レジスト層に対し、KrF 露光装置 NSR-S203B (ニコン社製; NA (開口数) = 0.68, 2/3 の輪帯照明) により、KrF エキシマレーザー (248 nm) を、選択的に照射した。

- 5 そして、95℃、90秒間の条件でPEB処理し、23℃にてアルカリ現像液にて60秒間現像処理して、250 nm のL&Sパターン (I) を得た。アルカリ現像液としては、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド (TMAH) 水溶液を用いた。得られたL&Sパターン (I) は、断面形状が垂直であった。

- 10 このパターンに対し、高真空RIE装置 (東京応化工業社製) を用いて、酸素プラズマによるドライエッチングを行い、下部有機層にレジストパターン (II) を形成した。

その結果、膜厚 2500 nm を有する 250 nm のラインという、微細かつ厚膜な積層レジストパターンを、問題なく得ることができた。

- 15 【0110】

- また、アルカリ現像により、パターン幅 300 nm のドットパターン (I) を得た以外は、上記L&Sパターンの場合と同様に行った。その結果、得られたドットパターン (I) は断面形状が垂直であり、ドライエッチングを経て、膜厚 2500 nm を有する 300 nm ドットという、微細かつ厚膜な積層レジストパ
20 ターンを、問題なく得ることができた。

(実施例 12)

- (A) 成分として実施例 8 と同様のシルセスキオキサン樹脂を 100 質量部、
(B) 成分としてビス-O- (n-ブチルスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム 8 質量部、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートを 0.
25 4 質量部、(C) 成分としてトリオクチルアミン 1.5 質量部、(D) 成分としてサリチル酸 1.2 質量部、及び溶解抑制剤として上記式 (IX) で示される化合物 4 質量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 950 質量部に均一に溶解して、実施例 8 と同様にポジ型レジスト組成物を調製した。

ポジ型レジスト組成物を、実施例 1 1 と同様の下部有機層（膜厚 2 5 0 0 n m）を設けた磁性膜付の 8 インチシリコン基板上に塗布した。その後、9 0 °C にて 9 0 秒ベーク処理し、乾燥することにより、膜厚 3 0 0 n m の上部レジスト層を形成した。

- 5 ついで、該上部レジスト層に対し、E B 描画装置（日立ハイテクノロジー社製、H L - 8 0 0 D、加速電圧 7 0 k V）にて描画を行った。そして、1 0 0 °C にて 9 0 秒間ベーク処理、T M A H 2 . 3 8 % 水溶液にて 6 0 秒現像、純水にて 3 0 秒リンス、振り切り乾燥を行った後、1 0 0 °C にて 6 0 秒ベーク処理を行った。この処理によって、1 5 0 n m の L & S パターン（I）、1 5 0 n m のドットパターン（I）を得た。
- 10

これらのレジストパターン（I）に対し、実施例 1 1 と同様にドライエッチングを行い、下部有機層にレジストパターン（I I）を形成した。

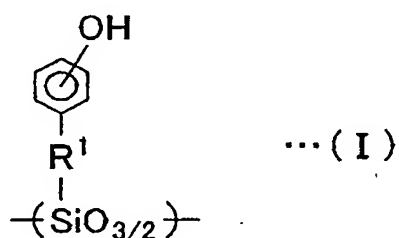
- その結果、膜厚 2 5 0 0 n m を有する 1 5 0 n m ライン&スペースパターンおよび 1 5 0 n m ドットパターンという、微細かつ厚膜な積層レジストパターンを、
- 15 問題なく得ることができた。

（実施例 1 3）

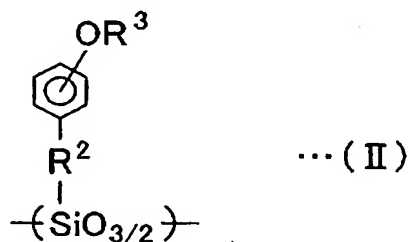
- ポジ型レジスト組成物を、下部有機層を有さずヘキサメチルシラザン処理された 8 インチシリコン基板上に塗布した以外は、実施例 1 2 と同様に行ってレジスト膜を形成した。ついで、該レジスト膜に対し、実施例 1 2 と同様に描画、ベーク処理、現像、リンス、乾燥、ベーク処理を行って、単層の 1 5 0 n m のライン&スペースパターンを得た。その際に、パターン倒れ、ラインエッジラフネス等の問題は無かった。
- 20

請求の範囲

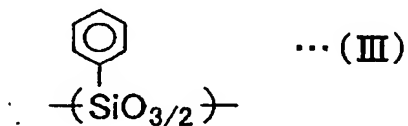
1. 酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）とを含むポジ型レジスト組成物であって、前記
- 5 （A）成分が、（a 1）下記一般式（I）で表される構成単位、（a 2）下記一般式（I I）で表される構成単位、および（a 3）下記一般式（I I I）で表される構成単位を有するシルセスキオキサン樹脂（A 1）を含有してなることを特徴とするポジ型レジスト組成物。



- 10 （式中、 R^1 は炭素数1～5の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。）



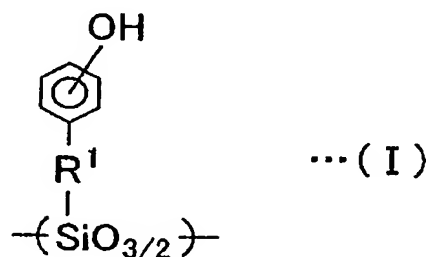
- （式中、 R^2 は炭素数1～5の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、 R^3 は酸解離性溶解抑制基を表す。）



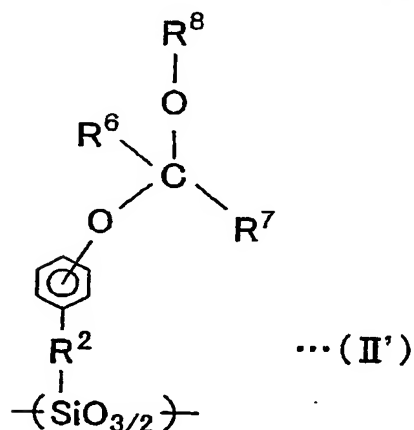
2. 前記（A 1）成分の全構成単位の合計に対して、前記構成単位（a 1）と（a 2）の合計の含有割合が50モル%以上であり、前記構成単位（a 1）と（a 2）の合計に対して、（a 2）の含有割合が10モル%以上であることを特徴とする請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

3. 酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) とを含むポジ型レジスト組成物であって、

前記 (A) 成分が、(a 1) 下記一般式 (I) で表される構成単位、および (a 2') 下記一般式 (II') で表される構成単位を有するシルセスキオキサン樹脂 (A 2) を含有してなることを特徴とするポジ型レジスト組成物。



(式中、R¹は炭素数1～5の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。)

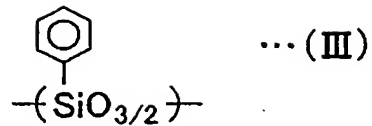


10

(式中、R²は炭素数1～5の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、R⁶は炭素数1～5のアルキル基を表し、R⁷は炭素数1～5のアルキル基または水素原子を表し、R⁸は炭素数5～15の脂環式炭化水素基を表す。)

4. 前記 (A 2) 成分が、さらに (a 3) 下記一般式 (III) で表される構成単位を有することを特徴とする請求項3記載のポジ型レジスト組成物。

15



5. 前記 (A) 成分の全構成単位の合計に対して、前記構成単位 (a 1) と (a 2') の合計の含有割合が 50 モル%以上であり、該構成単位 (a 1) と (a 2') の合計に対して、(a 2') の含有割合が 5 モル%以上 50 モル%以下であることを特徴とする請求項 3 に記載のポジ型レジスト組成物。

6. 前記 (A) 成分および (B) 成分に加えて、溶解抑制剤 (C) を含有することを特徴とする請求項 1 または 3 に記載のポジ型レジスト組成物。

10

7. 前記ポジ型レジスト組成物が、KrF エキシマレーザー又は電子線露光用であることを特徴とする請求項 1 または 3 に記載のポジ型レジスト組成物。

8. 基板と、前記基板の上に設けられた磁性膜の上側、または、前記磁性膜の上に設けられた金属製の酸化防止膜の上側に設けられるレジスト層の形成用である請求項 1 又は 3 に記載のポジ型レジスト組成物。

9. 支持体上に下部有機層と上部レジスト層とが積層されているレジスト積層体であって、

20 前記下部有機層が、アルカリ現像液に対して不溶性であり、且つドライエッチング可能なものであり、

前記上部レジスト層が、請求項 1 又は 3 に記載のポジ型レジスト組成物からなるものであることを特徴とするレジスト積層体。

25 10. 前記下部有機層の厚さが 300 ~ 20000 nm であり、かつ前記上部レジスト層の厚さが 50 ~ 1000 nm である請求項 9 記載のレジスト積層体。

1 1. 請求項 9 に記載のレジスト積層体を形成する積層体形成工程と、
前記レジスト積層体に対して選択的露光を行い、露光後加熱 (P E B) を施し、
アルカリ現像して前記上部レジスト層にレジストパターン (I) を形成する第 1
のパターン形成工程と、

- 5 前記レジストパターン (I) をマスクとしてドライエッチングを行い、前記下部有機層にレジストパターン (I I) を形成する第 2 のパターン形成工程と、
前記レジストパターン (I) と (I I) をマスクとしてエッチングを行い、前記支持体に微細パターンを形成するエッチング工程を有することを特徴とするレジストパターン形成方法。

10

1 2. 前記第 2 のパターン形成工程におけるドライエッチングが、酸素プラズマを用いたエッチングである請求項 1 1 に記載のレジストパターン形成方法。

- 1 3. 前記エッチング工程におけるエッチングが、ハロゲン系ガスを用いたエ
15 ッチングである請求項 1 1 に記載のレジストパターン形成方法。

1 4. さらに、前記第 1 のパターン形成工程の後、前記第 2 のパターン形成工程の前に、前記レジストパターン (I) 上に水溶性ポリマーを含有する水溶性樹脂被覆を設けた後、加熱することによって前記レジストパターン (I) の間隔を
20 狭小せしめる工程を有する請求項 1 1 に記載のレジストパターン形成方法。

- 1 5. 前記水溶性ポリマーとして、プロトン供与性を有する少なくとも 1 種のモノマーから誘導される構成単位と、プロトン受容性を有する少なくとも 1 種のモノマーから誘導される構成単位とを含むものを用いる請求項 1 4 に記載のレジ
25 ストパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03F7/075, 7/039

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03F7/004-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-51422 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 23 February, 2001 (23.02.01), Claims; Par. Nos. [0013] to [0030], [0058] (Family: none)	1-10
X	JP 2002-55452 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 20 February, 2002 (20.02.02), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0058], [0076], [0077] & US 2002/0025495 A1	1,2,9,10
X	WO 02/091083 A1 (SHIPLEY CO., L.L.C.), 14 November, 2002 (14.11.02), Full text & EP 1407324 A1	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 September, 2004 (06.09.04)Date of mailing of the international search report
21 September, 2004 (21.09.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008282

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-29986 A (Hitachi, Ltd.), 02 February, 1996 (02.02.96), Par. Nos. [0001] to [0006], [0015], [0071] to [0079]; Fig. 3 (Family: none)	8
A	JP 2001-265006 A (TDK Corp.), 28 September, 2001 (28.09.01), Par. Nos. [0007] to [0009], [0058] (Family: none)	8
A	JP 63-101427 A (Hitachi, Ltd.), 06 May, 1988 (06.05.88), Claims; page 1, lower right column, line 12 to page 2, upper right column, line 7 (Family: none)	9,10
A	JP 63-90534 A (Hitachi, Ltd.), 21 April, 1988 (21.04.88), Full text (Family: none)	9,10
A	JP 62-96526 A (Hitachi, Ltd.), 06 May, 1987 (06.05.87), Full text & EP 0204963 A2	9,10
P,X	JP 2004-38143 A (SHIPLEY CO., L.L.C.), 05 February, 2004 (05.02.04), Full text & US 2003/0219676 A1	1-10
E,X	WO 2004/055598 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 01 July, 2004 (01.07.04), Full text (Family: none)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008282

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1 and 2 and claims 3-5 are different in the essential constituent components. Further, resist compositions containing copolymers composed of common constituent units are apparently publicly known.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G03F 7/075, 7/039

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G03F 7/004-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-51422 A (東京応化工業株式会社) 2001.02.23, 特許請求の範囲, 段落番号0013-0030, 0058 (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2002-55452 A (東京応化工業株式会社) 2002.02.20, 請求項1-7, 段落番号0058, 0076, 0077 &US 2002/0025495 A1	1, 2, 9, 10
X	WO 02/091083 A1 (SHIPLEY COMPANY, L.L.C.) 2002.11.14, 全文 &EP 1407324 A1	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
06.09.2004

国際調査報告の発送日
21.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
伊藤 裕美

2H 9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-29986 A (株式会社日立製作所) 1996.02.02, 段落番号0001-0006, 0015, 0071-0079, 図3 (ファミリーなし)	8
A	JP 2001-265006 A (ティーディーケイ株式会社) 2001.09.28, 段落番号0007-0009, 0058 (ファミリーなし)	8
A	JP 63-101427 A (株式会社日立製作所) 1988.05.06, 特許請求の範囲, 第1頁右下欄第12行-第 2頁右上欄第7行 (ファミリーなし)	9, 10
A	JP 63-90534 A (株式会社日立製作所) 1988.04.21, 全文 (ファミリーなし)	9, 10
A	JP 62-96526 A (株式会社日立製作所) 1987.05.06, 全文 &EP 0204963 A2	9, 10
PX	JP 2004-38143 A (シップレーカンパニー エル エル シー) 2004.02.05, 全文, &US 2003/0219676 A1	1-10
EX	WO 2004/055598 A1 (東京応化工業株式会社) 2004.07.01, 全文 (ファミリーなし)	1-10

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT 17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1, 2と請求の範囲3-5とは、必須の構成成分が異なる。
また、共通する構成単位の共重合体を有するものは、明らかに公知である。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。